

**Beiträge zur Chemie des
2, 3, 4, 5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol
unter besonderer Berücksichtigung der N-
Funktionalisierung**

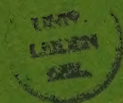
D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Thomas Maciej
aus Bochum

Bochum 1983



Beiträge zur Chemie des
2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol
unter besonderer Berücksichtigung der N-
Funktionalisierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Thomas Maciej
aus Bochum

Bochum 1983

Referent: Prof. Dr. mult. A. Haas

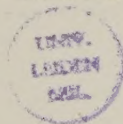
Korreferent: Prof. Dr. K. Wieghardt

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von November 1980 bis Juni 1983
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas,
danke ich herzlich für die interessante
Aufgabenstellung und für seine fortwährende,
wertvolle Unterstützung.



Lernen ist wie Rudern gegen den Strom: sobald man
aufhört, treibt man zurück.

Benjamin Britten

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretischer Teil mit Versuchsergebnissen	6
2.1. Strukturparameter und chemische Eigenschaften des Pyrrols	6
2.2. N-Alkylierung des TTP	10
2.2.1. Darstellung des TTP-CH ₂ -TTP	11
2.2.2. Versuche zur N-Alkylierung mit CHX ₃ und CX ₄ mit X = Brom, Jod	12
2.3. "Salzbildung" des TTP durch Umsetzung mit quartären Organo-Salzen bzw. tertiären und sekundären Homologen	14
2.3.1. Umsetzungen von TTP-K mit quartären Ammo- nium- und Phosphoniumsalzen	16
2.3.2. Umsetzungen von TTP-K mit quartären Arso- nium- bzw. Stiboniumsalzen	19
2.3.3. Darstellung der Systeme TTP ⁻ E ⁺ R ₃ mit E = Schwefel, Selen und TTP ⁻ E ⁺ R ₂ mit E = Jod; R = org. Rest	21
2.4. N-Metallierung des TTP	24
2.4.1. Darstellung und Eigenschaften der unsymme- trisch substituierten Quecksilber-Organo- Verbindungen des TTP vom allgemeinen Typ TTP-Hg-R mit R = org. Rest	24
2.4.1.1. Quecksilber-Organosalze des Typus R-Hg-X mit R = org. Rest und X = Halogen, Acetat, Sulfat, Nitrat	24
2.4.1.2. Darstellung unsymmetrisch substituierter Quecksilber-Organo-Verbindungen des Typus R-Hg-R'	26

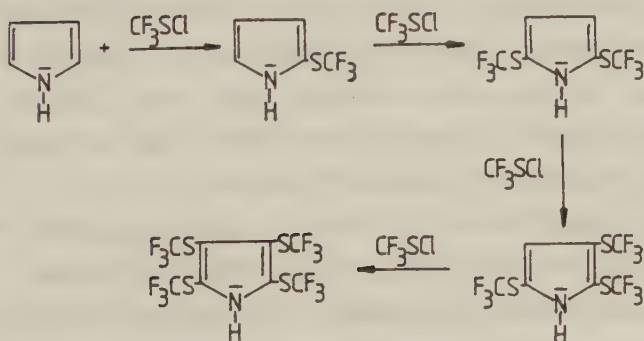
2.4.1.3. Darstellung des Systems TTP-Hg-R	27
2.5. Reaktionen des Verbindungstyps TTP-Hg-R	31
2.5.1. Umsetzungen von TTP-Hg-R mit aciden Ver- bindungen	32
2.5.2. Umsetzungen mit Alkylhalogeniden	35
2.5.3. TTP-Hg-CF ₃ als Difluorcarben-Generator	35
2.6. Darstellung von TTP-Kupfer	38
2.7. Organo-Gold-Verbindungen	41
2.7.1. Darstellung des Typs TTP-Au·L mit L = PPh ₃ ..	43
2.8. Organo-Zink-Salze	45
2.8.1. Darstellung des (TTP) ₂ -Zink	46
2.9. Abschätzung der Elektronegativität des CF ₃ S- substituierten Pyrrolrestes	48
2.9.1. Darstellung des TTP-C(O)-F	48
2.10. TTP als Paraelementverbindung	49
3. Spektroskopischer Teil	53
3.1. Diskussion der IR-Spektren	54
3.1.1. Zuordnung der Banden der Perfluormethylthio- substituenten	54
3.1.2. Zuordnung der Banden substituierter Pyrrole .	55
3.2. ¹⁹ F-NMR-Spektren	61
3.3. ³¹ P-NMR-Spektren	68
3.4. ¹ H-NMR-Spektren	70
3.5. Diskussion der Massenspektren	74
4. Experimenteller Teil	84
4.1. Analysenmethoden	84
4.2. Ausgangsverbindungen	86

4.3. Beschreibung der Versuche	89
5. Zusammenfassung	132
6. Literaturverzeichnis	137

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Möglichkeit der Kondensation von Perhalogenmethansulfensäurechloriden $\text{CCl}_n\text{P}_{3-n}\text{SCl}$ mit Pyrrol¹⁾ nach einem Friedel-Crafts-Mechanismus hat der Pyrrolchemie völlig neue Impulse gegeben. Nicht minder interessant sind dabei die pharmakologischen und toxikologischen Aspekte der daraus resultierenden Pyrrolverbindungen, da diese, wie eine Großzahl anderer derartig substituierter Stickstoff-Heterocyclen²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾, respektable biologische Aktivitäten⁶⁾⁷⁾ aufweisen.

Ein Vertreter, der aus oben genannter Kondensation von Trifluormethansulfensäurechlorid und Pyrrol resultiert, ist das 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol¹⁾ (kurz: "TTP"), das schematisch darstellbar ist nach:



Verläuft die Reaktion bei der Monosubstitution des reaktiven π - Elektronenüberschuß Heterocyclus noch sehr heftig, wobei ein Chlorwasserstoff-Fänger, z.B. Natriumcarbonat, präsent sein muß, um die ausgeprägte , säurekatalysierte Polymerisationsneigung des Pyrrols auf ein Minimum zu beschränken, so ist es für die weiteren Substitutionsschritte erforderlich, einen geeigneten Katalysator einzusetzen.

Aliphatische Perfluorsulfonsäuren¹⁾⁸⁾ haben sich hierbei als äußerst effektiv erwiesen.

Mit zunehmendem Substitutionsgrad nimmt die Stabilität des Pyrrolmoleküls zu. Dieses resultiert aus den elektronenziehenden Effekten¹⁾ der Trifluormethylthio-Substituenten. Das TTP schließlich ist derart stabil, daß selbst 24-stündiges Erhitzen unter Siedebedingungen (Sdp. $\sim 215^\circ\text{C}$) keinerlei Veränderungen bewirkt.

Die Einführung von vier Trifluormethylthio-Gruppen in das Pyrrolringsystem, wobei ausschließlich die Kohlenstoffatome substituiert werden, beendet die Chemie dieser Verbindung jedoch nicht, sondern gibt die Möglichkeit, potentielle N-Funktionalisierungen an diesem Molekül selektiver zu gestalten, als es beim unsubstituierten Pyrrol der Fall ist.

Tatsächlich weisen die in der Literatur beschriebenen N-Substitutionen am Pyrrol geringe Selektivität auf, so daß erwartungsgemäß Produktgemische aus 1, 2 und 3 substituierten Pyrrolen entstehen. Diesbezügliche Übersichtsartikel⁹⁾¹⁰⁾ haben gezeigt, daß z.B. Alkylierungen oder Acylierungen am

Ringstickstoff des Pyrrols in der Regel nur dann erfolgen, wenn das Molekül zuvor eine stärkere Polarisierung erfährt. Dieses geschieht im allgemeinen durch Alkali-⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ oder Erdalkalimetallierungen¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾.

Versuche von Niemann¹⁾ zur Sulfenylierung mit Trifluormethansulfensäurechlorid am Ringstickstoff des Pyrrols schlugen fehl; er erhielt ausschließlich Kohlenstoff-substituierte Produktgemische.

Die beim TTP vorhandene Blockierung der Ringkohlenstoffatome durch Trifluormethylthiogruppen ermöglichte nun, wie schon bei früheren Arbeiten¹⁵⁾¹⁶⁾ mit diversen 2,5-disubstituierten Pyrrolen gezeigt wurde, gezielte N-Funktionalisierungen durchzuführen. Dabei konnten hauptsächlich Metallierungen realisiert werden; so mit Silber⁷⁾, Quecksilber⁷⁾, Kalium¹⁷⁾ und Natrium¹⁸⁾. Davon haben sich das Kalium- bzw. das Silbersalz als hervorragende Edukte weiterer N-Funktionalisierungen erwiesen, wie Methylierung⁷⁾, Silylierung¹⁷⁾, Sulfenylierung⁷⁾, Selenylierung⁷⁾, Phosphorylierung¹⁹⁾ und Acylierung²⁰⁾²¹⁾.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere Möglichkeiten zur N-Funktionalisierung des TTP in Betracht gezogen werden; zum einen, um aufbauend auf bereits vorhandene Untersuchungen neue Zielrichtungen in der Chemie dieser überaus interessanten Verbindung aufzuzeigen und somit neue Wege in der Pyrrolchemie zu gehen, zum anderen, um die biologische Potenz möglicher neuer Vertreter dieser Pyrrol-Kategorie auszus schöpfen.

Dabei wird in dieser Arbeit lediglich die rein chemische Problematik behandelt. Ein besonderes Interesse wurde auf die Bearbeitung möglichst hydrolysestabiler Spezies des TTP gelegt, um dadurch eine relativ einfache Handhabung zu weiteren Synthesewegen mit diesen Verbindungen zu ermöglichen; des weiteren sind hydrolysestabile Produkte für den biochemischen Sektor sehr effizient.

Erfolgversprechend erschienen hierbei insbesondere Schwermetallsalze, deren Synthesemöglichkeiten in dieser Arbeit untersucht wurden. Das von Gerstenberger⁷⁾ erstmalig synthetisierte Quecksilber-Derivat konnte die Erwartungen als Synthon zur Einführung des Pyrrol-Ringsystems in andere Substanzen nicht erfüllen. Das Pyrrolyl-Quecksilber zeigte sich als äußerst beständige Verbindung, die präparativ zu keinerlei Bedeutung gelangen konnte. In Anbetracht dieser Tatsache wurde versucht, unsymmetrische Quecksilberorgano-Derivate vom TTP zu synthetisieren. Diese sollten bezüglich ihrer Reaktivität untersucht werden. Derartige N-substituierte unsymmetrische Pyrrolorganoderivate waren bis dato unbekannt. Weitere Metallierungen mit Schwermetallen wie Kupfer, Gold, Kadmium und Zink erschienen noch lohnenswert.

Versuche zur N-Alkylierung des TTP waren ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit. Insbesondere sollte versucht werden, weitere Protonen des N-methylierten TTP durch Pyrrolyl-Reste zu substituieren. Durch die elektronenziehenden TTP-Reste sollte die Möglichkeit gegeben sein, eine Aciditäts-erhöhung der Protonen am Kohlenstoff zu realisieren und

somit eine weitere eigenständige Chemie des TTP zu ermöglichen.

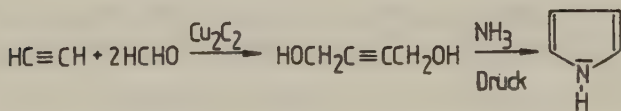
Die von Gerstenberger⁷⁾ initiierte "Salz-Bildner-Chemie" mit einem TTP-Rest als Anion sollte weiter verfolgt werden.

Schließlich sollte die Gruppenelektronegativität des TTP-Restes ermittelt werden und mögliche Parallelen zu einem von Haas²²⁾ entwickelten neuen Ordnungsprinzip funktionaler Gruppen des Periodensystems abgewägt werden. Daraus resultierend sollte das TTP als Paraelementverbindung anhand seiner diversen Derivate diskutiert werden.

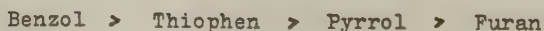
2. Theoretischer Teil mit Versuchsergebnissen

2.1. Strukturparameter und chemische Eigenschaften des Pyrrols

Das Pyrrol ist ein wichtiger Baustein²³⁾ der Blut-, Blatt- und Gallenfarbstoffe; weiterhin kommt es in geringen Mengen im Steinkohlenteer vor. Synthetisch wird es zumeist aus 2-Butin-1,4-diol und Ammoniak unter drastischen Bedingungen gewonnen²³⁾:



Beim Pyrrol stellt man bis zu einem gewissen Grade aromatischen Charakter fest, wenn dieser auch nicht derart ausgeprägt ist wie beim Benzol oder beim Pyridin. Die Verbrennungswärme des Pyrrols weist auf eine Resonanzstabilisierung von 26 kcal/mol²⁴⁾²⁵⁾ hin, die somit nicht wesentlich kleiner ist als die Resonanzenergie des Benzols (36 kcal/mol²⁴⁾²⁵⁾), aber deutlich größer als die der meisten konjugierten Diene (≈ 3 kcal/mol²⁴⁾²⁵⁾). Ein Vergleich der induzierten Ringströme²⁶⁾²⁷⁾ nachstehender Verbindungen ergibt folgende Reihe der Aromatizität im Grundzustand:



Damit dieser aromatische Charakter des Pyrrols zustande kommen kann, muß das Stickstoffatom dem Ringsystem seine beiden freien Elektronen zusteuern:

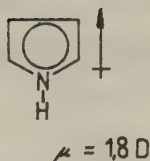
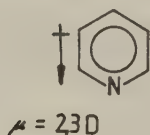


Somit kann das Pyrrol als $(4n+2)\pi$ -Elektronen Hückel-Aromat angesehen werden. Durch die Abgabe des Elektronenpaares vom Stickstoff an das π -Elektronensystem verringert sich zwangsläufig die Basizität des Pyrrols; so ist es nicht verwunderlich, daß das Pyrrol eine wesentlich schwächere Base ist als die meisten Amine. Dies zeigt sich auch bei dem Versuch der Protonierung am Stickstoff; die Protonierung erfolgt nicht in 1-Stellung, sondern in 2-Stellung, so daß folgende Struktur entsteht:



Das Kation II hat keine aromatischen Eigenschaften mehr und ähnelt eher einem konjugierten Dien, welches sich auch in ausgeprägter Polymerisationsneigung²⁸⁾ des Pyrrols in saurer Lösung äußert. Das Pyrrol besitzt im Gegensatz zum Pyridin ein Dipolmoment, das vom Stickstoffatom weggerichtet ist und somit als π -Elektronenüberschuß-Verbindung

angesehen werden kann²⁹⁾:



Dementsprechend verhält es sich wie ein reaktives Benzol-Derivat, indem es sehr leicht elektrophile Substitutionen eingeht.

Die Orientierung der elektrophilen Substitution sollte sowohl durch den mesomeren als auch durch den induktiven Effekt beschrieben werden. Die Mesomerie beim Pyrrol bewirkt die Einbeziehung des freien Elektronenpaares in das π -Elektronensystem des Rings; durch das relativ elektronegative Stickstoffatom wird andererseits ein Elektronenzug aus dem Ring zum Stickstoff hin induziert.

Elektronendichteberechnungen³⁰⁾³¹⁾ haben ergeben, daß primär der mesomere Effekt zur Geltung kommt. Dabei wurde gezeigt, daß das α -Kohlenstoffatom eindeutig das basische Zentrum ist und nicht, wie anzunehmen wäre, das Stickstoffatom. Dieses Ergebnis ist auch mit experimentellen Untersuchungen in Einklang zu bringen; der elektrophile Angriff erfolgt primär in 2,5-Stellung des Pyrrols. Während sich die 3,4-Position noch recht reaktionsfreudig verhält, ist die 1-Position schon sehr reaktionsträge.

Bei der Substitution von Pyrrol mit Trifluormethansulfensäurechlorid¹⁾ wird ebenfalls primär in α -Stellung

substituiert, erst danach gelingt die Substitution in β -Stellung. Eine Substitution in 1-Stellung wird in keinem Fall beobachtet.

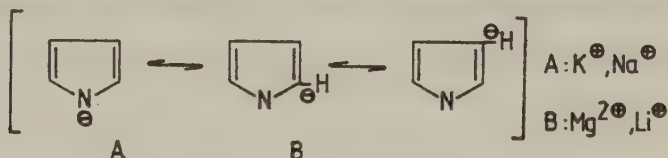
Die Reaktivität der 1-Position beim TTP sollte nun ihrerseits insofern verändert sein, daß die vier elektronegativen Substituenten eine Erhöhung der Polarisierung durch Induktion bewirken sollten; daraus sollte auch eine Aciditätserhöhung in der 1-Position resultieren. Metallierungsreaktionen⁷⁾, die in wässriger Lösung durchgeführt werden konnten, manifestieren diese Überlegung.

Man sollte aber auch bedenken, daß gerade mit der Einführung der vier induktiv,elektronenziehenden CF_3S -Gruppen in das Pyrrolringsystem, wie eingangs erwähnt, eine Desaktivierung des Moleküls einhergeht. Diese Kriterien sind die Basis, an der sich potentielle N-Funktionalisierungen zu orientieren haben.

2.2. N-Alkylierung des TTP

N-alkylierte Produkte des Pyrrols sind zwar in der Literatur beschrieben, jedoch weisen sämtliche Veröffentlichungen geringe Effizienz auf. In der Regel geht man dabei von N-Pyrrolyl-Metallverbindungen³²⁾³³⁾³⁴⁾³⁵⁾ aus, die eine Erhöhung der Nucleophilie am Ringstickstoff bewirken und somit die Reaktion eines Elektrophils in dieser Position erleichtern. Dabei wird keine selektive N-Substitution erreicht, sondern es entstehen lediglich Produktgemische aus 1-, 2- und 3-substituierten Pyrrolen mit unterschiedlichen Isomerenverhältnissen.

A. Treibs³³⁾ hat folgende mesomere Anionen der Alkali- bzw. Magnesium-Pyrrolyl-Verbindungen vorgeschlagen:

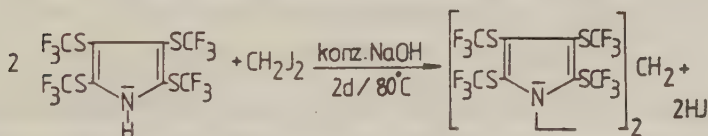


Experimentelle Ergebnisse³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾ zeigen, daß das Pyrrolyl-Kalium- bzw. Pyrrolyl-Natrium-Salz hauptsächlich zu N-Derivaten reagieren, während das Magnesium- und Lithiumsalz vorwiegend C-substituierte Pyrrole liefern; nur als Spuren sind dabei N-Derivate belegt worden. Treibs vermutet, daß die unterschiedlichen Reaktionsweisen von der Natur der Ionenradien der verschiedenen Salze abhängen; bei größeren Kationen (K⁺, Na⁺) wird der mesomere Zustand A bevorzugt, kleinere Kationen (Mg²⁺, Li⁺) hingegen stabilisieren sich durch den Zustand B.

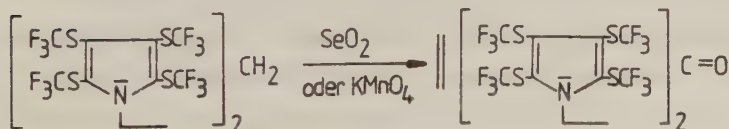
Das bisher einzige N-alkylierte Produkt vom TTP ist eine methylierte Verbindung⁷⁾, die in einem Zweiphasensystem (50% ige wässr. KOH, TTP, CH₃J) dargestellt werden konnte.

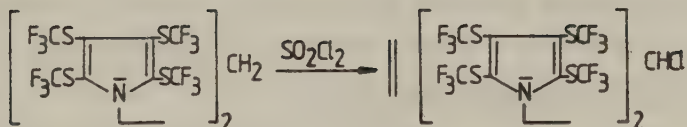
2.2.1. Darstellung von TTP-CH₂-TTP

In Anlehnung der Darstellung des methylierten TTP wurde versucht, Methylenjodid mit TTP in wässriger, konzentrierter Natronlauge umzusetzen. Nach zwei Tagen Reaktionszeit gelang die Isolierung eines 1,1'-Bis [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl] methylens:



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich unter intermediärer Bildung eines Natrium-TTP ab. Das Produkt ist in nahezu sämtlichen gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. In Wasser ist es unlöslich. Es zeigt keinerlei Hydrolyse und ist erstaunlich stabil. Versuche, die Methylengruppe zu oxidieren oder zu halogenieren schlugen fehl:





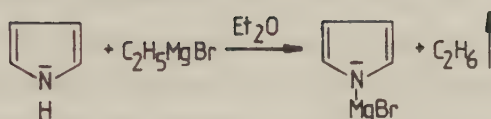
Metallierungsversuche verliefen ebenfalls negativ. Die Stabilität dieses Moleküls ist möglicherweise durch sterische Faktoren beeinflusst.

2.2.2. Versuche zur N-Alkylierung mit CHX_3 und CX_4 mit

X= Brom, Jod

Versuche, ein $(\text{TTP})_3\text{CH}$ bzw. $(\text{TTP})_4\text{C}$ nach der vorangegangenen Methode (Abschn. 2.2.1.) in wässriger, konzentrierter Alkalilösung darzustellen, sind wenig erfolgversprechend, da hier sowohl präparative (Sublimationstendenz) als auch chemische Faktoren (Zersetzung der Verbindungen unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen) berücksichtigt werden müssen. Die Versuche, TTP-K(Ag) mit den entsprechenden Alkylhalogeniden umzusetzen, erbrachten keinen Erfolg; es konnten lediglich Ausgangsprodukte reisoliert werden.

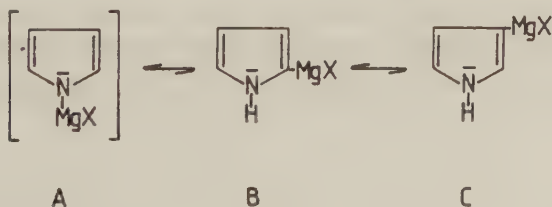
Daraufhin wurde versucht, über eine N-Pyrrolyl-Grignard-Verbindung des TTP zu einer Umsetzung mit den Alkylhalogeniden zu gelangen. Pyrrolyl-Grignard-Verbindungen sind in der Literatur³³⁾³⁴⁾³⁵⁾ beschrieben worden. Sie werden durch Umgrignardierung dargestellt:



Ausschlaggebend für den Ablauf der Reaktion ist die Acidität des Protons am Ringstickstoff. Allerdings liefern diese bei einer Alkylierung hauptsächlich C-substituierte Produkte (siehe Abschn. 2.2.).

Versuche, eine N-Pyrrolyl-Grignard-Verbindung des TTP darzustellen, führten nicht zu dem gewünschten Erfolg. Obwohl das Proton am Ringstickstoff des TTP aufgrund des induktiven Effektes der CF_3S -Gruppen acider ist (siehe Salzbildung in wässr. Lösung) als beim unsubstituierten Pyrrol, konnte eine Grignardierung nicht festgestellt werden.

A.J. Castro³⁹⁾ und Mitarbeiter postulierten aufgrund experimenteller Befunde für eine N-Pyrrolyl-Grignard-Verbindung lediglich eine intermediäre Bildungstendenz. Das Intermediärprodukt lagert sich wegen der höheren C-H-Acidität (Abschn. 2.1.) zu seinen Kohlenstoff-Isomeren um:



Dieses Postulat legt die Vermutung nahe, daß nur Pyrrole mit zumindest α -ständigem H-Atom eine Grignard-Verbindung eingehen, die sich dann über ein Kohlenstoff-Isomeres stabilisiert. In der Tat ist bis heute kein einziges vierfach substituiertes Pyrrol-Derivat beschrieben worden, das eine Grignard-Reaktion eingeht. Die Versuche zur Grignardierung des TTP können dieses Postulat nur unterstützen.

Somit wurde von dem Versuch, eine N-Alkylierung über eine TTP-Grignard-Verbindung zu ermöglichen, Abstand genommen. Versuche, ein N-silyliertes TTP mit CX_4 bzw. CHX_3 umzusetzen, erbrachten ebenfalls keinen Erfolg.

Gründe, warum die Substitution am Kohlenstoff nur mit zwei TTP-Resten durchgeführt werden kann, sind wahrscheinlich in der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs und dessen relativ kleinen Atomradius zu suchen. Die großen, sperrigen CF_3S -substituierten Pyrrolringe lassen sich anscheinend nicht mit einer sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs in Einklang bringen, so daß eine Substitution nicht zustande kommen kann.

2.3. "Salzbildung" des TTP durch Umsetzung mit quartären Organo-Salzen bzw. tertiären und sekundären Homologen

Gerstenberger⁷⁾ erhielt schon seinerzeit Hinweise auf die Möglichkeit der "Salzbildung" des TTP bei der Umsetzung mit Basen.

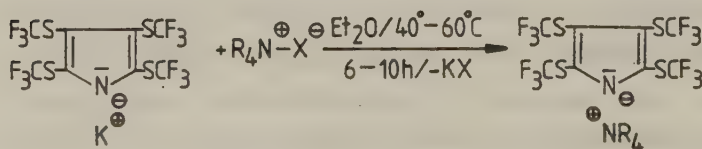
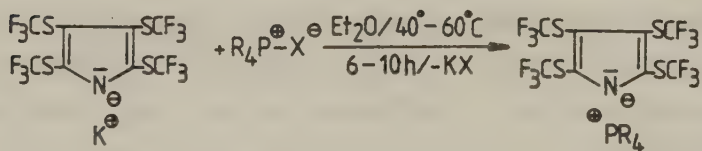
Das unsubstituierte Pyrrol besitzt eine Säurestärke, die mit $p_K = 17.5^{40)}$ bzw. $16.5^{41)}$ angegeben wird und somit nur geringfügig schwächer sauer ist als Methanol. Der induktive Effekt der CF_3S -Substituenten bewirkt nun eine Aciditätserhöhung (vgl. Abschn. 2.1.), so daß eine "Salzbildung" mit analogen Basen relativ problemlos ablaufen sollte.

Tatsächlich konnten definierte Umsetzungsprodukte⁷⁾ von TTP mit Ammoniak, Pyridin und Triäthylamin erhalten werden. Inwiefern man diese Produkte als Salze bezeichnen kann, mag dahingestellt sein; infolge einer ausgeprägten Tieffeldverschiebung des TTP-Wasserstoffs in diesen Verbindungen (ca. 6 ppm in der 1H -Kernresonanz) im Vergleich zum "reinen" TTP-Wasserstoff ist jedoch zumindest die Bezeichnung "salzartig" als angebracht anzusehen, da eine Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar der Base zugrunde gelegt werden kann.

Aufgrund dieser Gegebenheit sollte es möglich sein, den TTP-Rest quasi als "Anion" in quartäre Salze (Ammonium-, Phosphoniumsalze etc.) einzuführen. Weitere homologe Salze sollten ähnlich reagieren. Dabei ist eine adäquate N-Pyrrolyl-Verbindung des reinen Pyrrols in Form eines Trimethylphenylammoniumpyrrols³²⁾ schon bekannt. Der ionische Charakter eines analogen CF_3S -substituierten Pyrrols sollte durch den induktiven Effekt der Substituenten etwas ausgeprägter sein.

2.3.1. Umsetzungen von TTP-K mit quartären Ammonium- und Phosphoniumsalzen

Ein geeigneter Weg zur Darstellung von Ammonium- bzw. Phosphoniumsalzen mit anionischem TTP-Rest scheint die Umsetzung der jeweiligen Halogensalze mit einem bereits ausgebildeten TTP-Nucleophil als Angreifer zu sein. Prädestiniert ist hierfür einmal mehr das Kaliumsalz des TTP, welches einen relativ hohen ionischen Charakter aufweisen sollte. Da das Kaliumsalz des TTP überaus hydrolyseempfindlich ist, mußte das benutzte Lösungsmittel (Diäthyläther) sorgfältig getrocknet werden. Obwohl sich die Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze in Diäthyläther nicht lösen, lief die Umsetzung unter milden Bedingungen in ziemlich kurzer Zeit (6-10 h) ab. Die Ausbeuten lagen im Durchschnitt bei über 80%:

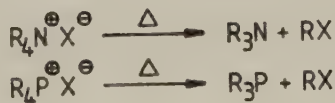


X = Cl, Br; R = org. Rest

Es wäre wohl falsch, diese Verbindungen als ionische Spezies zu bezeichnen, obwohl anhand der Kernresonanzuntersuchungen (^{19}F -, ^1H - und ^{31}P -NMR) eindeutig hervorgeht, daß die obigen Substanzen eine ionenähnliche Struktur besitzen müssen. Ein Vergleich der Schmelzpunkte und des Löslichkeitsverhaltens von Edukten zu Produkten bestätigt die Vermutung, daß es sich bei den N-substituierten, quartären Salzen des TTP um eine Art Zwitterverbindungen bezüglich ihrer elektronischen Struktur handelt. Die folgende Tabelle spiegelt beide Parameter wider:

	Schmelzpunkt	Löslichkeit
$\text{TTP-P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ph}_3$	$84^\circ\text{--}96^\circ\text{C}$	
$\text{TTP-P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}_3$	$114^\circ\text{--}115^\circ\text{C}$	Äther, Aceton,
$\text{TTP-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	-	Methylalkohol,
		Äthylalkohol
$\text{TTP-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$78^\circ\text{--}81^\circ\text{C}$	
$\text{TTP-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{Ph}$	$40^\circ\text{--}43^\circ\text{C}$	
$\text{Br-P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ph}_3$	$208^\circ\text{--}210^\circ\text{C}$	
$\text{Br-P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}_3$	$279^\circ\text{--}281^\circ\text{C}$	Methylalkohol,
$\text{Br-P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$57^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$	Äthylalkohol,
		Wasser
$\text{Br-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	$285^\circ\text{--}287^\circ\text{C}$	
$\text{Br-N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{Ph}$	$174^\circ\text{--}176^\circ\text{C}$	

Aus der obigen Tabelle geht hervor, daß die TTP-substituierten Ammonium- bzw. Phosphoniumsalze Schmelzpunkte aufweisen, die mit weit über 100°C Differenzeinheiten erheblich niedriger liegen als deren Halogenanaloga. Das deutet darauf hin, daß der ionische Charakter der Produkte geringer sein wird als der ionische Anteil der Edukte. Ein weiterer Aspekt hierzu ist das Schmelzverhalten der Produkte; sämtliche quartären Salze mit TTP als stabilisierendes Anion schmelzen unersetzt, während es sowohl für quartäre Ammonium- als auch Phosphoniumsalze charakteristisch ist, durch thermischen Einfluß zu ihren tertiären Homologen zurückzukehren:



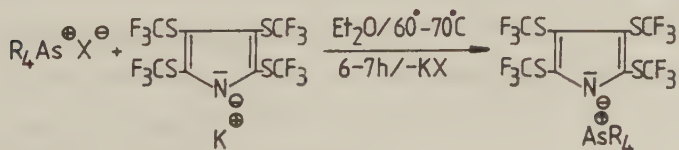
Der Alkylrest wird kationisch⁴²⁾ an einen nucleophilen Acceptor, hierbei das eigene Anion, abgegeben.

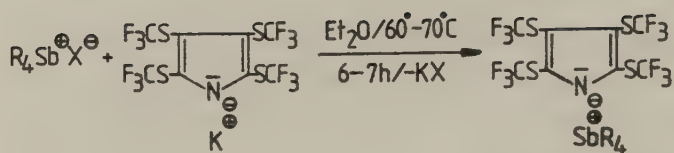
Interessanterweise konnte eine solche Reaktion, jedoch unter anderen Reaktionsparametern, nämlich in den Massenspektren der TTP-substituierten Produkte, eindeutig identifiziert werden. Das Löslichkeitsverhalten der Produkte zeigt an, daß andererseits ein erheblicher ionischer Anteil vorhanden ist, da sich die quartären TTP-Salze durchweg in polaren Lösungsmitteln wie Methylalkohol oder Äthylalkohol lösen.

Bemerkenswert ist schließlich noch die ausgesprochene Tendenz der Kristallisationshemmung, die aber bei derartig großen Molekülen durchaus nicht selten zu beobachten ist. Mitunter dauert es 8-10 Tage, bevor die Kristallisation eines der genannten Salze einsetzt. Sämtliche quartären TTP-Salze sind, im Gegensatz z.B. zu den TTP-PX₂-Salzen¹⁹⁾ (X = Halogen), absolut hydrolysestabil, so daß sie sogar teilweise aus wässriger Lösung auskristallisiert werden können. Die Stabilität der N⁻ E⁺-Bindung (E = Phosphor, Stickstoff) der quartären Salze liegt darin begründet, daß in diesem Fall induktive bzw. mesomere Elektronendonatoren (Alkylreste, Arylreste) zur Stabilisierung des elektronenziehenden TTP-Systems beitragen. So konkurrieren bei den TTP-PX₂-Salzen der TTP-Rest und die Halogenatome miteinander um die vorhandenen Elektronen, was zu einer Abschwächung der N-P-Bindung führt.

2.3.2. Umsetzungen von TTP-K mit quartären Arsonium- bzw. Stiboniumsalzen

Ebenso, wie Ammonium- oder Phosphoniumsalze mit dem TTP-Rest gebildet werden können, lassen sich homologe Verbindungen des Arsens und des Antimons darstellen:



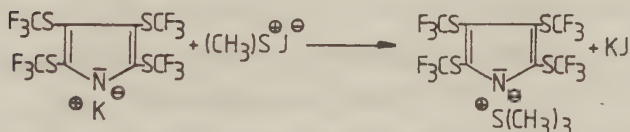


Auch hier liegen die Schmelzpunkte der Produkte erheblich unter denjenigen der Edukte. Während sich die Ammonium- und Phosphoniumsalze des TTP noch in relativ unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Diäthyläther lösen, können die beiden höheren Homologen nur noch in polareren Lösungsmitteln wie Aceton oder Alkohol gelöst werden. Dieses spricht für eine Zunahme der Ionogenität der Verbindungen $R_4E^+TTP^-$ ($E = N, P, As, Sb$), bedingt durch eine Zunahme des metallischen Charakters des Zentralatoms innerhalb der fünften Hauptgruppe des Periodensystems. Die Arsen- und Antimonhomologen zeichnen sich ebenfalls durch eine hohe Stabilität der N-E-Bindung ($E = As, Sb$) aus, wiederum bedingt durch die organischen Reste, die als Elektronendonatoren fungieren und so stabilisierend wirken. Aufgrund der geringen Stabilität der quartären Bismuthoniumsalze wurde auf eine Komplettierung dieser Reihe verzichtet.

2.3.3. Darstellung der Systeme $TTP^{-}E^{+}R_3$ mit E = Schwefel,
Selen und $TTP^{-}E^{+}R_2$ mit E = Jod ; R = org. Rest

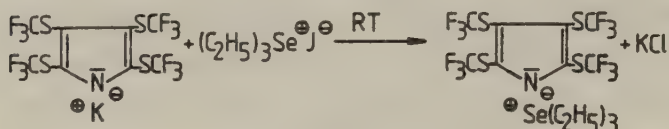
Die Möglichkeit den TTP-Rumpf als stabilisierendes Anion anstelle von Halogenanionen einzusetzen ist nicht nur auf die quartären Salze der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems beschränkt.

So z.B. können auch Organo-Oniumsalzverbindungen des TTP mit Schwefel oder Selen hergestellt werden. Trimethylsulfoniumjodid setzt sich den in Abschnitt 2.3.1. bzw. 2.3.2. aufgeführten Bedingungen zu Trimethylsulfonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol um:



Das entstandene Produkt ist jedoch, verschieden von den übrigen Salzen dieser Art, hydrolyseempfindlich, so daß es unter Inertgas aufbewahrt werden muß. Es ist denkbar, daß bei den restlichen Organo-Oniumsalzen eine Hydrolyse durch sterische Abschirmung der zumeist vorhandenen Phenylgruppen (Alkylketten) relativ schwierig sein sollte, hingegen die Methylgruppen wenig Abschirmung am Angriffszentrum bieten; d.h., daß für die Stabilität der Stickstoff-Element-Bindung nicht nur allein induktive oder mesomere Zustände verantwortlich sind.

Triäthylselenoniumjodid reagiert mit 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-kalium schon bei Raumtemperatur zu dem entsprechenden Oniumsalz:



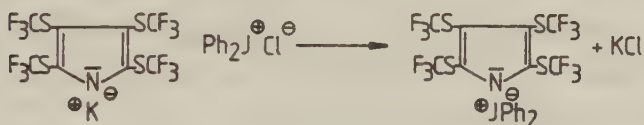
Bei Anwendung höherer Reaktionstemperaturen ($\sim 50^\circ\text{C}$) beobachtet man in zunehmendem Maße die Zersetzung des Triäthylselenoniumjodids; die Reaktionslösung (in Diäthyläther) färbt sich mit voranschreitender Reaktionszeit rotviolett, wahrscheinlich durch entstehendes Jod bedingt.

Das 1-Triäthyl-selenonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol ist im Gegensatz zu dem Trimethyl-Sulfonium-Salz des TTP nicht hydrolyseempfindlich. Das größere Triäthylselenonium-Kation leistet in diesem Fall einen höheren Stabilisierungsbeitrag als das Sulfonium-Analogon. Zwei Aspekte bekräftigen dieses Argument: auf der einen Seite der angesprochene sterische Faktor (größere Abschirmung des Reaktionszentrums durch die Äthylgruppen), auf der anderen Seite die Tatsache, daß große Anionen durch große Kationen (und umgekehrt) stabilisiert werden.

Aus der Essenz der bisher erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Versuche zu den Organo-Onium-Salzen des TTP sollte es

nun möglich sein, die Stabilität einer Stickstoff-Element-Bindung von diesem Typ vorhersagen zu können: Es sollte sich dabei um große Kationen handeln, die induktiv bzw. mesomer einen Elektronendruck zum Stickstoff hin ausüben können.

So wurde versucht, eine stabile Stickstoff-Halogen-Bindung zu schaffen, indem Diphenyljodoniumchlorid mit 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-kalium umgesetzt wurde. Tatsächlich konnte das entsprechende Salz des TTP isoliert werden:



Es handelt sich dabei um eine farblose, kristalline Substanz, die beständig gegen Luft- und Wassereinwirkung ist; daraus ist zu ersehen, daß das oben genannte Stabilitäts-Postulat ein brauchbarer Orientierungspunkt zur Darstellung derartiger stabiler Systeme ist.

2.4. N-Metallierung des TTP

2.4.1. Darstellung und Eigenschaften der unsymmetrisch substituierten Quecksilber-Organ-Verbindungen des TTP vom allgemeinen Typ TTP-Hg-R mit R = org. Rest

2.4.1.1. Quecksilber-Organosalze des Typus R-Hg-X mit R = org. Rest und X = Halogen, Acetat, Sulfat, Nitrat

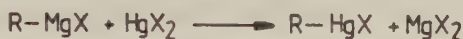
Verfahren zur Darstellung von Organo-Quecksilber-Verbindungen des Typus R-Hg-X sind sehr komplex, wobei eine Vielzahl von Herstellungsmethoden in der Literatur beschrieben sind. Im folgenden sind vier wesentliche Verfahren aufgeführt, die heute in der Regel angewendet werden:

- a) Recht einfach verläuft die elektrophile Substitution von Wasserstoff durch Austausch mit Quecksilber (II)-salzen (Mercurierung)⁴³⁾ bei Aromaten bzw. Heteroaromaten

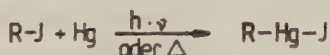


Bei aliphatischen Verbindungen ist diese Methode im wesentlichen auf C-H-acide Substrate beschränkt. Ansonsten erhält man in der Regel nur undefinierte Produkte.

- b) Grignard-Verbindungen⁴⁴⁾ bzw. lithium-organische Verbindungen⁴⁴⁾ setzen sich mit Quecksilber (II)-halogeniden unter Einhaltung der vorgegebenen stöchiometrischen Verhältnisse zu den entsprechenden Organo-Quecksilber-Salzen um



- c) Die Umsetzung von metallischem Quecksilber mit Alkyl- bzw. Arylhalogeniden ist ebenfalls möglich, um Organo-Quecksilber-Salze zu gewinnen. Die Umsetzung kann bei photolytischer⁴⁵⁾⁴⁶⁾⁴⁷⁾ oder thermischer⁴⁸⁾⁴⁹⁾ Anregung durchgeführt werden



- d) Eine häufig angewandte Methode zum Erhalt von Organo-Quecksilber-Salzen ist die Addition von Quecksilber (II)-salzen an ungesättigte Systeme (primär Olefine). Addiert man Quecksilber(II)-salze an Olefine in einem protonen-aktiven Lösungsmittel, so nimmt das Lösungsmittel an der Reaktion teil (Solvomercurierung)⁵⁰⁾



Die Organo-Quecksilber-Verbindungen besitzen zwar eine endotherme Bildungsenergie, sind jedoch allgemein kinetisch stabil⁵¹⁾. Sämtliche R-Hg-X Verbindungen sind kristalline Substanzen, deren Eigenschaften von der Natur des jeweiligen Substituenten X abhängen. Die Halogene bzw. Pseudohalogene können eine kovalente Bindung zum Quecksilber eingehen. Folglich sind jene Verbindungen oftmals in organischen Lösungsmitteln leichter löslich als in Wasser. Ist X ein Sulfatrest oder Nitratrest, so liegen salzartige, weitgehend ionische Substanzen vor. Die Acetate verhalten sich wie schwache Elektrolyte. Sie können mittels Anionenaustausch durch Halogene substituiert werden, ohne daß die C-Hg-Bindung gespalten wird. Die Organo-Quecksilber-Verbindungen besitzen äußerst beständige Metall-Kohlenstoff σ-Bindungen⁵¹⁾. Der C-Hg-Abstand beträgt ~2.1 Å. Der Aufbau dieser Verbindungen ist linear oder nahezu linear, was anhand von Röntgenstrukturanalysen⁵²⁾, Neutronen⁵³⁾ und Elektronendiffraktionsmessungen⁵⁴⁾ belegt wurde.

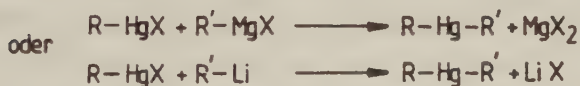
2.4.1.2. Darstellung unsymmetrisch substituierter Quecksilber-Organo-Verbindungen des Typus R-Hg-R'

Die im varangegangenen Abschnitt beschriebenen R-Hg-X Salze des Quecksilbers lassen sich zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten Diorgano-Quecksilber-Verbindungen heranziehen.

Dabei müssen alle Verfahren bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, da die meisten unsymmetrisch substituierten organischen Quecksilber-Verbindungen zur Zersetzung in eine Mischung aus zwei symmetrischen Derivaten neigen:



Im wesentlichen erfolgt die Synthese der unsymmetrischen Diorgano-Quecksilber-Verbindungen durch Umsetzung von Organo-Quecksilber-Salzen mit Grignard-Verbindungen⁵⁵⁾ bzw. Lithium-organischen-Verbindungen⁵⁶⁾:



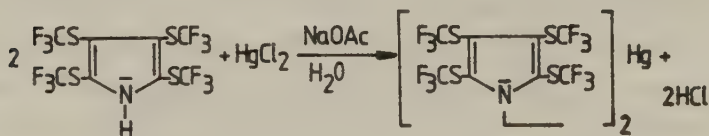
Die Reaktion erfolgt im allgemeinen in Diäthyläther aber auch in Tetrahydrofuran.

2.4.1.3. Darstellung des Systems TTP-Hg-R

Obwohl Pyrrol mit mercurierenden Agenzien äußerst lebhaft reagiert, so z.B. setzt sich Quecksilber(II)-acetat bereits

in der Kälte zum Tetrakis-(acetoxymercuri)pyrrol⁵⁷⁾ um, konnte lange Zeit keine definierte Quecksilberverbindung des reinen Pyrrols dargestellt werden.

Gerstenberger⁷⁾ gelang es erstmals, anhand des TTP ein definiertes Quecksilbersalz eines Pyrrols zu synthetisieren, natürlich begünstigt durch die Tetrasubstitution der Trifluormethylthio-Gruppen. Hiermit war gleichzeitig die erste Quecksilber-N-Funktionalisierung einer Pyrrolverbindung geschaffen worden. Das Quecksilbersalz des TTP wurde in einem wässrigen Zweiphasensystem mit Quecksilber-(II)-chlorid und Natriumacetat-Puffer hergestellt:

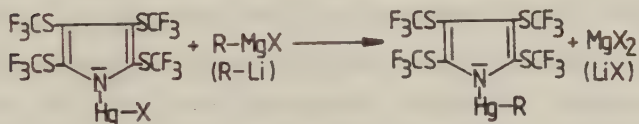


Nachfolgende Untersuchungen²⁰⁾ haben jedoch gezeigt, daß das Quecksilbersalz des TTP zu weiteren Synthesezwecken wenig geeignet war, da es sich relativ stabil verhielt. Die ziemlich große Raumbeanspruchung des TTP-Ringsystems und die daraus resultierende weitestgehende Abschirmung des potentiellen Reaktionszentrums (Hg-N) mögen ein Grund für dieses Verhalten sein.

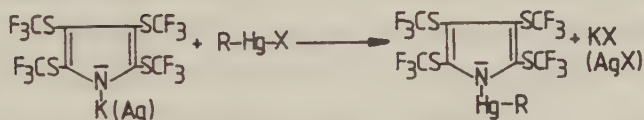
Die N-Funktionalisierung des TTP durch unsymmetrische Quecksilber-Organoreste ist nun prinzipiell über zwei Wege zu erreichen. Auf der einen Seite sollte es möglich sein, ein potentielles TTP-Hg-X mit Grignard-

Verbindungen bzw. Lithium-organischen-Substraten umzusetzen, auf der anderen Seite sollte die Umsetzung eines TTP-Metallsalzes (TTP-K, TTP-Ag) mit Quecksilberorganosalzen (R-Hg-X) ebenfalls gangbar sein:

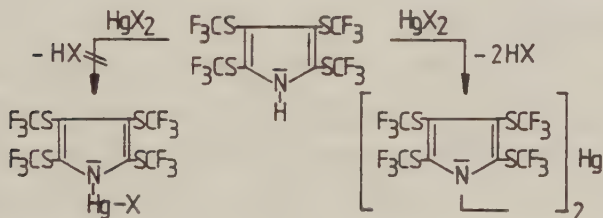
1.



oder 2.



Versuche, die N-Mercurierung des TTP mit einem Quecksilber(II)-salz monofunktionell ablaufen zu lassen, scheiterten jedoch trotz etlicher Variationen der Reaktionsparameter. Die Reaktionen liefen stets unter bifunktionellem Austausch der Anionen ab:



Somit mußte der erste Weg zur Synthese eines TTP-Hg-R Systems ausgeschlossen werden.

Die oben genannte Alternative brachte schließlich den gewünschten Erfolg. Das Kaliumsalz bzw. das Silbersalz des TTP setzten sich mit Organoquecksilbersalzen zu unsymmetrischen N-substituierten TTP-Derivaten um. Im weiteren Verlauf wurde auf das Silbersalz zurückgegriffen, da es einer einfacheren Handhabung unterliegt. Die Reaktion kann in trockenem Diäthyläther oder n-Pentan ausgeführt werden, wobei lediglich geringe Reaktionstemperaturen erforderlich sind und unter Lichtausschluß gearbeitet werden sollte. Die vollständigen Reaktionszeiten betragen in der Regel nur wenige Stunden; es werden Ausbeuten von ca. 65% bis 90% erhalten. Der Reaktionsverlauf ist unabhängig davon, ob der Rest X ein Chlor-, Brom- oder Jodatom ist. Sämtliche unsymmetrische N-funktionelle Quecksilberderivate des TTP zeichnen sich durch eine hohe Hydrolysestabilität aus.

Die Verbindungen sind durchweg gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol, Äther, n-Pentan etc.). Sie sind kristallin und lassen sich durch Hochvakuumsublimation reinigen. Weiterhin bezeichnend sind ihre niedrigen Schmelzpunkte. Diese Kriterien lassen den Schluß zu, daß das System TTP-Hg-R kovalent aufgebaut ist, was auch nicht verwunderlich ist.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte der neu dargestellten TTP-Hg-R Verbindungen:

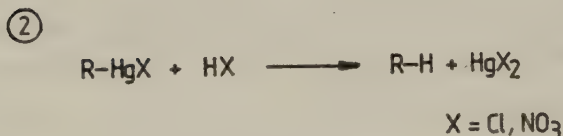
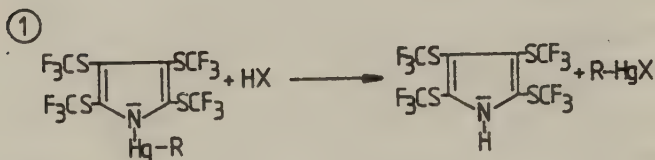
	Smp. °C
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Hg}-\text{TTP}$	47
$\text{CF}_3-\text{Hg}-\text{TTP}$	49
$\text{CH}_3-\text{Hg}-\text{TTP}$	58
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}-\text{Hg}-\text{TTP}$	87
$\text{C}_6\text{F}_5-\text{Hg}-\text{TTP}$	110
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{H})\text{Ph}-\text{Hg}-\text{TTP}$	114
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Hg}-\text{TTP}$	131
2-Selenophen-Hg-TTP	132

2.5. Reaktionen des Verbindungstyps TTP-Hg-R

Das chemische Verhalten des neuen Verbindungstyps TTP-Hg-R wurde unter dem Aspekt der primären Bindungsspaltung untersucht. Wie aus Abschnitt 2.4.2.1. hervorgeht, ist die Hg-C-Bindung äußerst stabil; ebenso kann die Hg-N-Bindung (siehe $(\text{TTP})_2\text{Hg}$) mitunter beträchtliche Stabilität aufweisen. Nachfolgende Reaktionen konnten eindeutig klären, daß die Hg-N-Bindung primär gespalten wird.

2.5.1. Umsetzungen von TTP-Hg-R mit aciden Verbindungen

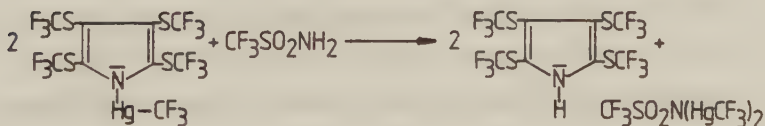
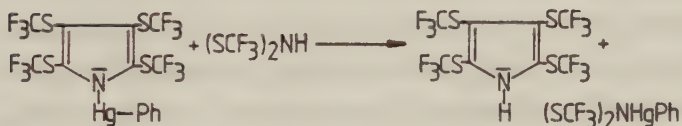
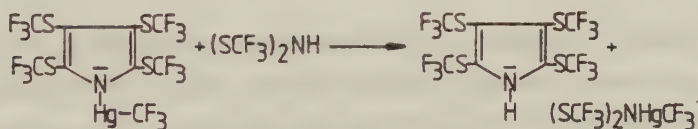
Mineralsäuren setzen sich mit dem Typus TTP-Hg-R wie folgt um:



Die Reaktionen werden mit der wasserfreien Salzsäure bzw. mit konz. Salpetersäure durchgeführt. Die Umsetzung läuft schon bei Raumtemperatur ab, bleibt aber bei Stufe 1 stehen. Bei Erhöhung der Temperatur wird schließlich auch der zweite Schritt eingeleitet. Die Umsetzungen mit Carbonsäuren verlaufen ebenfalls nach o.g. Schema; so z.B. setzen sich Essigsäure (konz.) und Trifluoressigsäure (konz.) mit TTP-Hg-CF₃ bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Trifluormethylquecksilberacetat⁵⁸⁾ und Trifluormethylqueck-

silbertrifluoracetat⁵⁹⁾ um.

N-H acide Verbindungen wie Bis-(trifluormethylthio)amin und Trifluormethylsulfonylamin sind in der Lage, ihre aciden Protonen mit TTP-Hg-R auszutauschen. Die Ummetal-
lierungen von TTP-Hg-CF₃ bzw. TTP-Hg-Ph mit (CF₃S)₂NH
ergaben die entsprechenden (CF₃S)₂N-Verbindungen⁶⁰⁾.
Ebenso setzt sich TTP-Hg-CF₃ mit CF₃SO₂NH₂ zu CF₃SO₂-
N(HgCF₃)₂⁶¹⁾ um:



Phenole und Alkohole konnten mit dem System TTP-Hg-R nicht
mehr zur Reaktion gebracht werden; trotz drastischer Be-

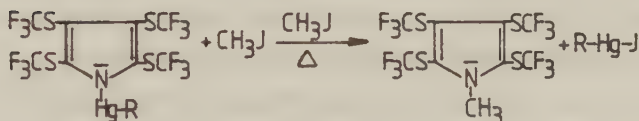
dingungen (Bombenrohr, $T \gg 100^\circ\text{C}$) konnten lediglich die Ausgangsverbindungen reisoliert werden. Die folgende Tabelle zeigt die p_k -Werte einiger acider Substrate:

p_k ($\text{H}_2\text{O}/\text{Dioxan}$) ⁶²⁾		p_k (extrapoliert)(H_2O) ⁶³⁾
Essigsäure	8.3	4.75
Propionsäure	8.6	4.87
$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$	9.9	5.86
Phenol	17.5	10.00

Aus der obigen Tabelle ist zu ersehen, daß der p_k -Wert von Phenol erheblich größer ist als bei den restlichen Substraten; d.h. daß das phenolische Proton wesentlich weniger sauer ist als z.B. das Proton im $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$. Während sich die Ummetallierung beim Bis-(trifluormethylthio)amin noch realisieren läßt, reicht die Acidität des Phenols schon nicht mehr aus. So ist es auch nicht erstaunlich, daß die nur leicht aciden Alkohole ebenfalls keine Reaktion eingehen. Allgemein ist jedoch eine Möglichkeit geschaffen, einen Hg-R Rest in organische Substanzen mit aciden Protonen einzuführen.

2.5.2. Umsetzungen mit Alkylhalogeniden

Die Reaktion von Alkylhalogeniden (R-X) mit TTP-Hg-R beschränkte sich lediglich auf folgende Darstellung:



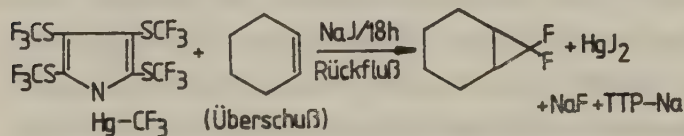
Der Versuch lief unter drastischen Bedingungen (Bombenrohr, 90°C) ohne Nebenreaktionen ab. Bei Verwendung länger-kettiger Alkylhalogenide (schon bei C > 1) konnten keine entsprechenden N-substituierten Pyrrole isoliert werden. Es wurde neben Ausgangsverbindungen nur eine zunehmende Teerbildungstendenz beobachtet, wahrscheinlich durch die drastischen Reaktionsparameter induziert.

2.5.3. TTP-Hg-CF₃ als Difluorcarben-Generator

Seyfarth⁶⁴⁾ und Mitarbeiter haben mit Untersuchungen über die Carben-Übertragungs-Eigenschaften von Halogenmethyl-quecksilber-Verbindungen eines der heute wichtigsten Anwendungsgebiete quecksilber-organischer Verbindungen in der präparativen Chemie etabliert. Ausgehend von entsprechenden quecksilber-organischen Verbindungen können zahl-

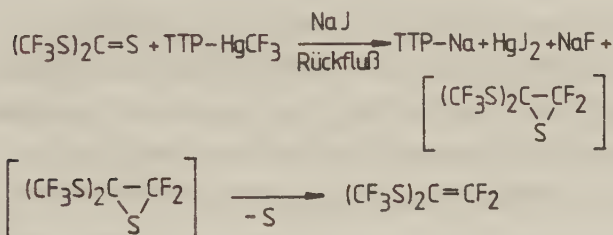
reiche Derivate des bivalenten Kohlenstoffs an Mehrfach-Bindungen (insbesondere C=C Doppelbindungen) addiert oder in C-H- und andere Bindungen eingeschoben werden. Übertragene Carbene können z.B. $:CF_2$, $:CH_2$, $:CFCl$, $:CBr_2$ usw. sein.

Nach einer von Seyfarth⁶⁵⁾ beschriebenen Methode zur Generierung von $:CF_2$ Carbenen aus CF_3HgJ wurde versucht, das wohl prädestinierte TTP-Hg- CF_3 als Difluorcarben-Generator einzusetzen. Dazu wurde TTP-Hg- CF_3 mit einem Überschuß an Olefin (in diesem Fall Cyclohexen) und trockenem Natriumjodid umgesetzt. Tatsächlich konnte das 7.7-Difluor-bicyclo[4.1.0.]heptan⁶⁶⁾ isoliert werden:



Die Reaktion blieb dabei nicht auf der Stufe eines TTP-Hg-J stehen, sondern reagierte wie aus der Gleichung hervorgeht zum TTP-Na weiter. In gleicher Weise reagierte Hepten-(1) mit TTP-Hg- CF_3 zu 2.2-Difluor-1-pentyl-cyclopropan⁶⁶⁾. Die Umsetzung von Bis-(trifluormethylthio)thiocarbonyl mit TTP-Hg- CF_3 verläuft nicht unter Bildung eines entsprechenden Thiiräns, sondern es entsteht das 1.1-Difluor-2.2-bis(trifluormethylthio)äthylen.

Demzufolge kann ein Thiiran als Intermediärprodukt zwar postuliert werden, jedoch tritt infolge thermodynamischer Instabilität eine Entschwefelung zum Olefin ein:



Dieses Ergebnis läßt sich mit den Untersuchungen von Yazdanbaksch⁶⁷⁾, der seinerzeit die Synthese eines Thiirans mit Difluorcarben (erhältlich aus Pyrolysereaktion von Hexafluorpropen-1.2-epoxid⁶⁸⁾) anstrebte, in Einkunft bringen. Obwohl bei der Carbenaddition mit TTP-Hg-CF₃ relativ milde Reaktionsbedingungen vorherrschten, ließ sich die Entschwefelung nicht verhindern.

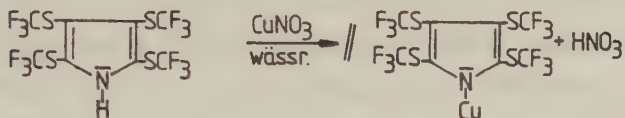
2.6. Darstellung von TTP-Kupfer

Organo-Kupfer-Verbindungen leiten sich prinzipiell vom Typ CuR ab; das Kupfer ist in dieser Spezies demzufolge einbindig. Bemerkenswert ist, daß keine ungeladenen Organo-Kupfer-Verbindungen mit zweibindigem bzw. zweifach positivem Metall vom Typ RCuX (R = org. Rest, X = Halogen, anionischer Rest) beständig zu sein scheinen. Der Typ R_2Cu ist nur durch einige wenige Verbindungen beschrieben worden.

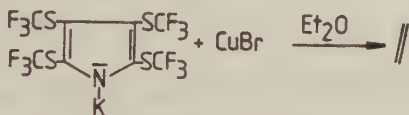
Die Stabilität der Organo-Kupfer-Verbindungen vom Typ CuR wächst in der Regel mit zunehmender Elektronegativität des organischen Restes R . Bezeichnend ist daher die relative Instabilität der Alkylkupferverbindungen, die nur unterhalb von ca. -20°C zu halten sind, während die Aryl-Verbindungen zum Teil auch schon bei Raumtemperatur stabil sind. Die potentielle Existenz einer N-metallierten Cu(I) -Verbindung des TTP erscheint in diesem Zusammenhang recht erfolgversprechend, da die elektronenziehenden CF_3S -Gruppen des Pyrrols eine genügend große Elektronegativität bezüglich des Ringsystems induzieren sollten; dadurch sollte zumindest eine ausreichende thermodynamische Stabilität eines möglichen TTP-Cu gegeben sein.

Da sowohl Alkyl-Kupfer(I)⁶⁹⁾ - als auch Aryl-Kupfer(I)⁶⁹⁾ - Verbindungen gegen Luft- bzw. Wassereinwirkung mitunter äußerst empfindlich sind, kann eine dem TTP- Ag ⁷⁾ entsprechende Darstellungstechnik (wässr. Lösung von Silber-

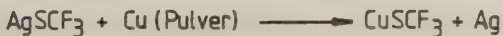
nitrat mit TTP versetzen) nicht angewendet werden:



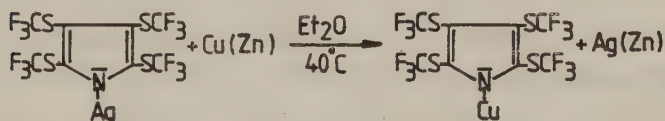
Im allgemeinen werden Aryl-Kupfer(I)-Verbindungen durch Umsetzung von Kupfer(I)-halogenid (Halogen = Jod, Brom) mit Aryl-Grignard- bzw. Aryl-Lithium-Verbindungen hergestellt⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾⁷²⁾. In Anlehnung daran wurde versucht, über das zugängliche TTP-K und Kupfer(I)-bromid eine Umsetzung zu erreichen; dabei konnten jedoch lediglich die Edukte wiedergewonnen werden:



Remy¹³⁷⁾ und Mitarbeiter aber auch Yagupolskii⁷³⁾ und Mitarbeiter haben neue Varianten der nucleophilen Einführung von CF_3S -Gruppen in aromatische Systeme entwickelt; sie bedienen sich dabei eines CuSCF_3 als Agens, das sie durch Kationenaustausch aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ bzw. AgSCF_3 gewinnen und isolieren:



Cech⁷⁴⁾ und Mitarbeiter modifizierten dieses Verfahren durch Einsatz einer aktivierten Kupfer-Zink-Bronze, wo bei sie hervorragende Ergebnisse erhielten. Dabei wurden zwar die intermediär entstehenden Kupfer(I)-salze nicht isoliert, jedoch erschien diese Anwendungsmöglichkeit zur Darstellung eines TTP-Cu(I) über eine aktivierte Kupfer-Bronze, wenn auch mit unterschiedlicher Intention, lohnenswert. Tatsächlich konnte durch folgende Umsetzung ein TTP-Kupfer(I)-Salz erhalten werden:

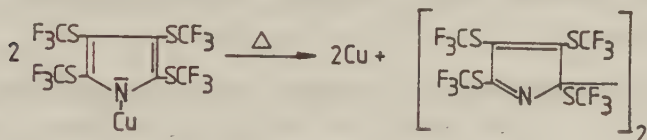


Die neu dargestellte Kupfer-Verbindung des TTP erwies sich als äußerst hydrolyseempfindlich:

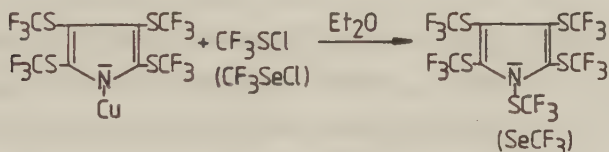


Selbst unter Aufbewahrung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel (Diäthyläther, n-Pentan) oder eines Inertgases kann eine Zersetzung nicht aufgehalten werden.

Ähnliche Tendenz wird auch beim Phenyl-kupfer(I)⁶⁹⁾ beobachtet. Die Pyrolyse des TTP-Cu bei 200°C ergibt interessanterweise metallisches Kupfer und das von Gerstenberger⁷⁾ bereits erhaltene "Bipyrrolyl" des TTP:



Mit CF_3SCl bzw. CF_3SeCl setzt sich TTP-Cu zu den bekannten pentasubstituierten Analoga⁷⁾ um:



Verbesserte Reaktionseigenschaften gegenüber dem Kalium- bzw. Silbersalz des TTP konnten nicht festgestellt werden.

2.7. Organo-Gold-Verbindungen

Die Organo-Gold-Verbindungen sind in der Literatur wesentlich häufiger beschrieben worden als die beiden anderen Vertreter (Kupfer, Silber) in dieser Nebengruppe. Da Gold in derartigen Verbindungen gegenüber den organischen Resten R als ein- bzw. mehrbindiges Metall auftreten kann, ist

eine Klassifizierung in folgende Vertreter gegeben:

- 1) Monoorgano-Gold(I)-Verbindungen vom Typ AuR
(R = Alkyl, Aryl)
- 2) Trialkyl- bzw. Triaryl-Gold(III)-Verbindungen vom
Typ AuR_3 (R = CH_3 , C_6F_5)
- 3) Tetraorgano-digold(III)-Verbindungen vom Typ $(\text{R}_2\text{AuX}_2)_2$
(R = Alkyl; X = Halogen, anionischer Rest)
- 4) Diorgano-digold(I)-Verbindungen vom Typ $(\text{RAuX}_2)_2$
(R = Alkyl, Aryl; X = Halogen)

Stabile metallorganische Gold(I)-Verbindungen⁷⁵⁾ wurden erstmals 1959 erhalten, obwohl das explosive Gold(I)-acetylenid⁷⁶⁾ schon sechzig Jahre zuvor beschrieben wurde.

Ein Grund für die Stagnation in der Goldchemie ist wohl die relativ geringe Stabilität der Organo-Gold(I)-Verbindungen. Diese lassen sich nämlich meist nur dann als einigermaßen haltbare Verbindungen fassen, wenn sie durch Komplexbildung mit Lewisbasen wie tertiäre Phosphine, Arsine und Amine stabilisiert werden.

Die Organo-Gold(III)-Verbindungen vom Typ AuR_3 entsprechen in ihrer Konstitution nicht der angegebenen Bruttoformel, sondern sind vielmehr als Komplexe mit vierfacher, planarer Koordination der in ihnen enthaltenen Goldatome anzusehen⁷⁷⁾. Der stabilisierende Effekt ist bei diesem Typ ebenfalls über Lewis-Base-Adduktbildung zu erreichen.

Tetraorgano-digold(III)-Verbindungen vermögen eine Stabilisierung sowohl durch Lewis-Base-Addukte als auch durch eine Dimerisierung herbeizuführen, während bei den Diorgano-digold(I)-Verbindungen lediglich die Dimerisierung als stabilisierender Faktor angegeben wird.

2.7.1. Darstellung des Typs TTP-Au·L mit L = PPh₃ -

Da metallorganische Gold(I)-Verbindungen in Form ihrer Lewis-Base-Addukte relativ acceptable Stabilitäten aufweisen, wurden Synthesemöglichkeiten eines N-substituierten TTP-Gold(I)-Salzes in Erwägung gezogen. Dabei sind tertiäre Phosphine als Elektronen-Donatormoleküle besonders geeignet, da sie in der Lage sind, wesentlich stabilere Komplexe mit Organo-Gold(I)-Verbindungen einzugehen als andere Lewis-Basen⁷⁵⁾.

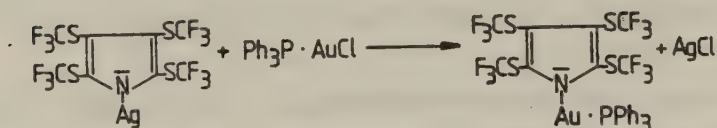
Alkyl- und Aryl-Gold(I)-Verbindungen der allgemeinen Formel $RAu \cdot PR_3$ lassen sich prinzipiell herstellen, wenn man Organo-Lithium- bzw. Grignard-Verbindungen auf tert.-Phosphin-gold(I)-chlorid in Diäthyläther einwirken läßt⁷⁵⁾⁷⁶⁾:



X = Halogen ; R = org. Rest

Tertiär-Phosphin-gold(I)-chloride lassen sich durch Umsetzung von Tetrachlorogoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) mit den entsprechenden tert. Phosphinen erhalten⁷⁸⁾.

Analog der oben aufgeführten Reaktion wurde versucht, Triphenylphosphin-gold(I)-chlorid mit dem Silbersalz des TTP zur Reaktion zu bringen:



Die ebenfalls in Diäthyläther durchgeführte Reaktion verlief sehr glatt, wobei das resultierende Gold(I)-salz aus der Ätherphase isoliert werden konnte. Das farblose Produkt ist gut löslich in organischen Solventien wie Äther, Chloroform oder Aceton, weniger gut löslich in Äthylalkohol, woraus es in Form von glänzenden, lichtbrechenden Plättchen umkristallisiert werden kann.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt mit $129^\circ\text{--}131^\circ\text{C}$ wesentlich höher als die meisten Alkyl- bzw. Aryl-Gold(I)-Verbindungen. Dieses läßt sich, wie auch bei den quartären- bzw. tertiären- und sekundären Organo-Oniumsalzen des TTP, auf dessen stark elektronenziehenden Effekt zurückführen, wodurch der ionische Anteil in der Goldverbindung etwas verstärkt wird.

Mit alkoholischer Salzsäure reagiert das Triphenylphosphin-gold-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol unter Bildung von TTP, Gold(I)-chlorid und tert. Phosphin:



2.8. Organo-Zink-Salze

Organo-Zink-Salze wurden schon im vorigen Jahrhundert von E. Frankland⁷⁹⁾ entdeckt; dabei setzte er auf der Suche nach freien Methvl- bzw. Äthyl-Radikalen Zink mit Methyljodid und Äthyljodid um, wobei er Methylzinkjodid und Äthylzinkjodid erhielt. Durch eine trockene Destillation gelangte er zum Dimethyl- und Diäthylzink⁸⁰⁾.

Alle Organo-Zink-Salze sind an der Luft nicht haltbar. Die Dialkyl-Zink-Verbindungen sind wasserklare, destillierbare Substanzen. Die niederen Dimethvl-Zink-Verbindungen sind selbstentzündlich; mit Wasser können sie explosiv reagieren. Mit Kohlenwasserstoffen sind diese Verbindungen in der Regel unbeschränkt mischbar.

Die Diaryl-Zink-Verbindungen sind farblose, gut kristallisierende Substanzen, die in Diäthyläther, 1.4-Dioxan und

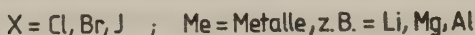
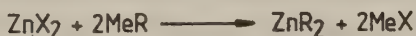
Tetrahydrofuran leicht, in Benzol mäßig und in Heptan oder Petroläther schwer löslich sind⁸¹⁾.

Lediglich Diphenylzink läßt sich im Hochvakuum noch sublimieren⁸²⁾.

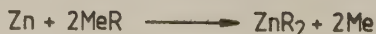
2.8.1. Darstellung des (TTP)₂-Zink

Nahezu alle zinkorganischen Verbindungen lassen sich durch Transmetallierungsreaktionen herstellen. Transmetallierungen werden dabei auf folgende Weise durchgeführt:

- 1) Umsetzungen von Zinkhalogeniden mit metallorganischen Verbindungen von Metallen, die elektronegativer als Zink sind⁸³⁾⁸⁴⁾⁸⁵⁾



- 2) Umsetzungen von Zinkmetall in Form von Spänen oder Pulver mit metallorganischen Verbindungen zu Metallen, die elektropositiver als Zink sind (die zugänglichen Arbeiten beschränken sich auf die Umsetzung von quecksilberorganischen Verbindungen mit Zink⁸⁶⁾⁸⁷⁾)

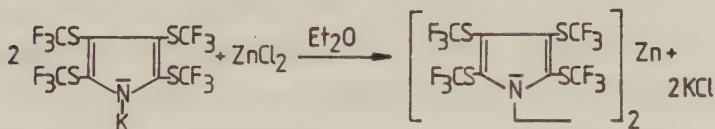


- 3) Umsetzungen von metallorganischen Verbindungen mit zinkorganischen Verbindungen unter Austausch der Kohlenwasserstoffreste⁸⁸⁾⁸⁹⁾⁹⁰⁾



Die Transmetallierungsreaktion von Punkt 3 führt zu einem Gleichgewicht, wobei eine der beiden Komponenten auf der rechten Seite des Gleichgewichts entfernt werden muß, um die Reaktion zu verschieben.

Für die Darstellung eines Zink-Salzes des TTP erschien der Weg 1 eine gangbare Alternative; so wurde wasserfreies Zink-(II)-chlorid⁹¹⁾⁹²⁾ mit TTP-K in trockenem Diäthyläther umgesetzt, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag bildete, der später als Kaliumchlorid identifiziert werden konnte:



Das auf diese Art und Weise erhaltene $(\text{TTP})_2\text{Zn}$ zeigte sich als äußerst hydrolyseempfindliche Substanz, die bei Kontakt mit Luft schon nach kürzester Zeit total hydrolysierte, wobei TTP und Zinkhydroxyd erhalten wurden.

2.9. Abschätzung der Elektronegativität des CF_3S -substituierten Pyrrolrestes

Gruppenelektronegativitätsberechnungen der Trifluormethylthio-Gruppe⁹³⁾⁹⁴⁾⁹⁵⁾⁹⁶⁾⁹⁷⁾ haben ergeben, daß diese Gruppe als relativ starker induktiver Elektronenacceptor aufgefaßt werden kann. Nun ist es sicherlich interessant zu ermitteln, welche Elektronegativität der vierfach CF_3S -substituierte Pyrrolring aufweist, wobei zumindest eine Tendenz durch abgeschätzte numerische Werte als Resultat zu erhalten sein sollte.

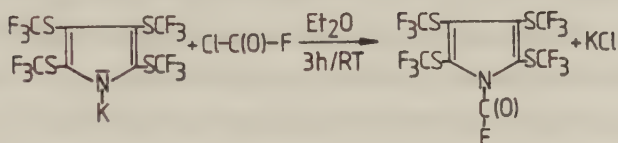
Bereits durchgeführte Untersuchungen bezüglich der Elektronegativität des TTP-Restes über eine $^{11}\text{Bor}^{98)}$ - bzw. $^{77}\text{Se}^{99)100)}$ -Kernresonanzverschiebung ergaben Elektronegativitätswerte von 2.84⁹⁸⁾ und 3.09¹⁰⁰⁾.

Nach Kagarise¹⁰¹⁾ ist eine weitere Möglichkeit gegeben, Gruppenelektronegativitäten von Substraten zu berechnen, die die Struktur $\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{Y}$ aufweisen; hierbei wird die $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ -Schwingung des Infrarot-Bereiches mit den jeweiligen Elektronegativitäten korreliert.

2.9.1. Darstellung des TTP-C(O)-F

Um die Elektronegativität des TTP-Restes über eine $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ -Schwingung abschätzen zu können, wurde versucht, eine N-substituierte C(O)-F Verbindung darzustellen. Dazu wurde $\text{ClC}(\text{O})\text{F}$ mit TTP-K in ätherischer Lösung umgesetzt.

Nach drei Stunden konnte tatsächlich das erwartete TTP-C(O)-F isoliert werden:



Aus der $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ -Schwingung im Infrarot-Spektrum der Verbindung konnte nach der Methode von Kagarise eine Elektronegativität von 2.90 ermittelt werden.

Ein Vergleich dieses Wertes mit den unter Abschnitt 2.9. aufgeführten Werten zeigt, daß sich die Elektronegativität des TTP-Restes eindeutig in den Größenordnungen eines Halogenatoms bewegt (Chlor: 2.97; Brom: 2.75 nach Gordy¹⁰²⁾).

2.10. TTP als Paraelementverbindung

Kürzlich entwickelte Haas²²⁾ ein neues Ordnungsprinzip, das auf der Grundlage des von Grimm¹⁰³⁾ aufgestellten Hydridverschiebungssatzes basiert; dieser Verschiebungssatz benutzt als Verschiebungselement lediglich Wasserstoff, wobei die entstehenden Molekülreste sich wie ihre jeweilig entsprechenden Atome verhalten, Grimm stellte dabei den Begriff "Pseudoelement" auf.

Durch das neue Konzept werden nun die Beziehungen aller Elemente einer funktionellen Gruppe zueinander berücksichtigt. Die Anwendung des in diesem Ordnungsprinzip beinhalteten Elementverschiebungssatzes ermöglicht es, funktionelle Gruppen als Ersatzelemente aufzufassen. Wenn man das zum Wasserstoffatom isogeometrische Fluoratom¹⁰⁴⁾ als Verschiebungselement verwendet, erhält man so perfluorierte "Ersatzelemente". Die auf diese Weise erhaltenen "Ersatzelemente" bezeichnet Haas mit dem Synonym "Paraelemente", entgegen des Grimm'schen Begriffes der "Pseudoelemente", da die "Paraelemente" mit dem Bezugssatom weder isoelektronisch noch isoprotonisch sind. Daher sollten sie auch in ihrer Elementähnlichkeit den "Pseudoelementen", vor allem bezüglich der physikalischen Eigenschaften, unterlegen sein.

Die Trifluormethylthio-Gruppe kann nach dem Elementverschiebungsprinzip in erster Ableitung als Parahalogen, in diesem Falle als Parachlor, aufgefaßt werden. Da nun das TTP-Molekül durch vier CF_3S -Reste charakterisiert ist, wäre es durchaus interessant zu diskutieren, inwiefern der TTP-Rumpfkörper noch in das Ordnungsprinzip einzuordnen ist.

Ein wichtiger Anhaltspunkt bezüglich seines chemischen Verhaltens ist die in Abschnitt 2.9./2.9.1. angegebene Elektronegativität des TTP-Restes. Bildet man bei den ermittelten Elektronegativitätsdaten einen Mittelwert,

so erhält man einen Zahlenwert von 2.94, der einem Vergleich mit der Elektronegativität des Chlors von 2.97¹⁰²⁾ durchaus standhalten kann. Dieses wäre ein Hinweis, den TTP-Rest zumindest als Parahalogen (evt. Parachlor) anzusehen. Diese Vermutung läßt sich durch das chemische und physikalische Verhalten des TTP manifestieren; ähnlich den Halogenwasserstoffen bzw. Pseudohalogenwasserstoffen besitzt das TTP ein (wenn auch wesentlich geringeres) acids Proton, durch das es Austauschreaktionen einzugehen vermag. So z.B. ist das TTP in der Lage, schwerlösliche (in Bezug auf wässrige Systeme) Schwermetallsalze (Silber, Quecksilber, Gold) zu bilden.

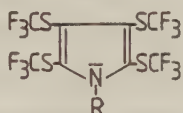
Es existiert ein Dimeres⁷⁾ vom TTP, das in der Lage ist, gemäß einer Halogen- bzw. Pseudohalogen-Reaktion, in ein analoges Radikal zu dissoziieren.

Desweiteren ist der TTP-Rest in der Lage, Kationen E^+ , in Form von Oniumverbindungen ($E^+ = \text{Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Jod}$), durch TTP^- als Anion zu stabilisieren, wobei salzartige, ionische Substanzen entstehen, die bezüglich ihrer physikalischen Daten (Smp., spektroskopische Daten: siehe spektr. Teil) Halogenanaloge (Pseudohalogenanaloge) ebenfalls ähnlich sind. Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebung (siehe spektrosk. Teil) von Methylchlorid und Methylenchlorid mit TTP-CH_3 bzw. $\text{TTP-CH}_2\text{-TTP}$ ergeben sich erstaunliche Parallelen.

Dennoch sollte der Vergleich eines Paraelementes "TTP" mit einem Halogen nicht überbewertet werden. Generell sind natürlich Ähnlichkeiten des Parahalogen-Elementes "TTP" mit seinem Bezugselement nicht von der Hand zu weisen, jedoch sind auch selbstverständlich Unterschiede im Reaktionsverhalten eines Halogenatoms und des TTP-Restes festzustellen. Man sollte dabei bedenken, daß es sich bei dem TTP-Rumpf lediglich um eine höhere Ableitung als Paraelement handeln kann, welches natürlich die Übereinstimmung zum Bezugselement beeinträchtigt. Dieses ist allein schon durch die Komplexität des Pyrrolmoleküls bedingt, woraus ein wesentlich größerer Raumbedarf resultiert, und lokale Elektronenverhältnisse, die ohne Frage bindungsbestimmend sind, gewisse Unterschiede auf Reaktionsweisen nach sich ziehen.

3. Spektroskopischer Teil

Die im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen wurden mittels Infrarot-Spektroskopie, ^{19}F -, ^{31}P - (soweit es sich um Phosphor-Substituenten handelte), und ^1H - (soweit Wasserstoff-Atome im Molekül vorhanden waren) Kernresonanz, sowie durch Massenspektrometrie untersucht. Um eine übersichtliche Diskussion der Spektren zu ermöglichen, werden die neu dargestellten Substanzen nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt:



Verbindung	R	Verbindung	R
1	$-\text{CH}_2-\text{TTP}$	13	$-\text{C}(\text{O})\text{F}$
2	$-\text{Hg}-\text{CF}_3$	14	$-\text{PPh}_3\text{C}_2\text{H}_5$
3	$-\text{Hg}-\text{CH}_3$	15	$-\text{PPh}_3\text{CH}_2\text{Ph}$
4	$-\text{Hg}-\text{C}_6\text{F}_5$	16	$-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}$
5	$-\text{Hg}-\text{C}_6\text{H}_5$	17	$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
6	$-\text{Hg}-\text{C}_{12}\text{F}_{25}$	18	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{Ph}$
7	$-\text{Hg}-\text{CH}=\text{CH}_2$	19	$-\text{AsPh}_4$
8	$-\text{Hg}-(2)\text{Selenophen}$	20	$-\text{SbPh}_4$
9	$-\text{Hg}-\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	21	$-\text{S}(\text{CH}_3)_3$
10	$-\text{Cu}$	22	$-\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
11	$-\text{Zn}-\text{TTP}$	23	$-\text{JPh}_2$
12	$-\text{Au PPh}_3$		

3.1. Diskussion der IR-Spektren

Die Charakterisierung der neu dargestellten Verbindungen im IR-Bereich wurde bei einer Wellenzahl von 4000 bis 400 cm^{-1} durchgeführt. Die vollkommene Zuordnung der Schwingungen aller Banden ist natürlich aufgrund der Komplexität der Moleküle schwerlich möglich, so daß an dieser Stelle lediglich zwei Zuordnungskategorien behandelt werden sollen; zum einen sind das die charakteristischen Schwingungen der Perfluormethylthio-Gruppen, die aufgrund der großen Masse des Schwefelatoms (Kopplungen zwischen CF_3S -Gruppen und Restmolekül werden größtenteils erschwert) getrennt behandelt werden können, zum anderen können die Schwingungscharakteristika der substituierten Pyrrolringe zusammengefaßt erörtert werden. Auf weitere Zuordnungen der N-Substituenten kann nur am Rande eingegangen werden, da gerade im "Finger-Print-Bereich" (kleiner 1500 cm^{-1}) eine Vielzahl Schwingungsüberlagerungen stattfinden, die eine eindeutige Charakterisierung unmöglich machen.

3.1.1. Zuordnung der Banden der Perfluormethylthiosubstituenten

Die Schwingungen der CF_3S -Verbindungen lassen sich nach früheren Untersuchungen¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾ einem Bereich von 1189-1158 cm^{-1} bzw. 1133-1095 cm^{-1} zuordnen, der sich auf die

asymmetrische bzw. symmetrische C-F Valenzschwingung bezieht. Die symmetrische CF_3 -Deformationsschwingung, die wahrscheinlich einer Kopplung mit der C-S Valenzschwingung unterliegt, absorbiert in einem Bereich von $763 - 745 \text{ cm}^{-1}$. Bei sämtlichen neu dargestellten N-substituierten Derivaten des TTP treten die Infrarot-Banden der C-F Valenzschwingung und der CF_3 -Deformationsschwingung in den oben genannten Bereichen auf. Dabei zeichnen sich ganz allgemein die C-F- bzw. CF_3 -Schwingungen durch eine hohe Konstanz bezüglich ihrer Lage im Spektrum aus. Dieses ist unabhängig von der Größe des N-Substituenten. Bei den meisten Substanzen zeichnen sich die C-F Valenzschwingungen durch eine relativ geringe Auflösung ihrer Banden aus, die durch die Komplexität der Moleküle bedingt ist. Zuordnungsvorschläge für die IR-Absorptionen der CF_3 -Gruppen in den TTP Substraten werden in einer an den nächsten Teil anschließenden Tabelle aufgelistet.

3.1.2. Zuordnung der Banden substituierter Pyrrole

Substituierte Pyrrole wurden bisher nur wenig untersucht, wobei lediglich Pyrrole mit niedrigem Substitutionsgrad systematisch erfaßt worden sind^{107) 108) 109)}. Die neueren Untersuchungen an vierfach bzw. fünffach substituierten Pyrrolen^{1) 7)} stimmen bezüglich der aromatischen Ringschwingungen ($\nu_{\text{C-C}}$ und $\nu_{\text{C-N}}$), die im allgemeinen zwischen 1600 und 1300 cm^{-1} liegen, gut überein.

Dabei absorbiert die $\nu_{\text{C-C}}$ - bzw. $\nu_{\text{C-N}}$ -Schwingung des reinen Pyrrols erwartungsgemäß bei höheren Wellenzahlen im Bereich von 1494 bzw. 1395 cm^{-1} . Pentasubstituierte Pyrrole liegen dagegen mit ihren analogen Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben (Bereich $1475\text{--}1298\text{ cm}^{-1}$).

Die durchgeführten Ringstickstoff-Substitutionen können bezüglich ihrer Stickstoff-Substitutionselement-Schwingung nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, da sie im "Finger-Print-Bereich" absorbieren, der schon durch Ring-Oberschwingungen des Pyrrols und C-F Valenzschwingungen der CF_3S -Gruppen charakterisiert wird; so wurde auf diesbezügliche Interpretationsversuche verzichtet, da sie nicht effizient sind. Bei den gesamten neuen N-Substitutionsprodukten des TTP wurde keine wesentliche Veränderung auf die Bandenlage der $\nu_{\text{C-C}}$ - bzw. $\nu_{\text{C-N}}$ -Schwingungen des Ringkörpers beobachtet. Eine nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Tatsache.

Zuordnungsvorschläge für die IR-Absorptionen der $\text{CF}_3\text{S-}$
Gruppen in den TTP-N-Substraten (Einheit: cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{\text{C-F}}$			$\delta_{\text{CF}_3} + \nu_{\text{C-S}}$
1	1192	1170	1168	760
	1130	1111	1093	
2	1180	1148	1110	758
3	1183	1164	1155	762
	1113			
4	1185	1162	1146	759
	1128	1103	1092	
5	1172	1150	1131	759
	1104			
6	1187	1170	1159	756
	1114			
7	1178	1153	1132	763
	1115			
8	1195	1173	1145	758
	1106			
9	1178	1169	1137	755
	1109	1098		
10	1181	1160	1115	764
	1095			
11	1179	1158	1110	761
	1100			
12	1192	1170	1160	762
	1148	1109		

Fortsetzung der IR-Absorptionen der CF_3S -Gruppen

Verbindung	$\nu_{\text{C-F}}$			$\delta_{\text{CF}_3} + \text{C-S}$
13	1191	1175	1158	765
	1120	1101		
14	1192	1168	1152	759
	1140	1128		
15	1168	1138	1110	752
	1093			
16	1185	1170	1150	761
	1124	1089		
17	1181	1162	1140	752
	1129	1100		
18	1175	1153	1121	759
	1094			
19	1189	1162	1132	745
	1120	1107		
20	1170	1159	1150	746
	1141	1099		
21	1182	1170	1156	760
	1112	1092		
22	1190	1183	1161	759
	1118	1100		
23	1170	1151	1119	756
	1099			

Zuordnungsvorschläge für die IR-Absorptionen der Pyrrol-Derivate (Einheit: cm^{-1})

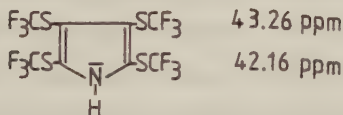
Verbindung	$\nu_{\text{CC}} // \nu_{\text{CN}}$			übrige
1	1449	1332	1290	2930 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{aliph.}}$)
2	1398	1325	1282	-
3	1400	1329	1291	2945 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{aliph.}}$) 1421 (ν_{CH_3})
4	1395	1340	1282	-
5	1391	1338	1285	3040 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{arom.}}$) 1482 1435 ($\nu_{\text{CC}}^{\text{arom.}}$)
6	1385	1330	1288	-
7	1410	1342	1296	3020 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{aliph.}}$) 3008 1600 ($\nu_{\text{C=C}}^{\text{aliph.}}$)
8	1412	1321	1289	2998 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{arom.}}$) 1410 ($\nu_{\text{CC}}^{\text{arom.}}$)
9	1372	1309	1280	3090 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{arom.}}$) 2995 2970 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{aliph.}}$) 1690 ($\nu_{\text{C=O}}$)
10	1420	1388	1310	-
11	1415	1375	1305	-
12	1411	1381	1290	3070 ($\nu_{\text{C-H}}^{\text{arom.}}$)

Fortsetzung der IR-Absorption der Pyrrol-Derivate

Verbindung	$\nu_{CC} // \nu_{CN}$			übrige
13	1420	1329	1302	1872 ($\nu_{C=O}$)
14	1441	1390	1320	3060 ($\nu_{C-H^{arom.}}$) 2944 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$) 2820
15	1440	1387	1335	3050 ($\nu_{C-H^{arom.}}$) 2999 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$)
16	1425	1395	1324	2935 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$)
17	1460	1390	1350	2980 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$)
18	1465	1385	1321	2960 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$)
19	1438	1310		3055 ($\nu_{C-H^{arom.}}$)
20	1439	1330		3042 ($\nu_{C-H^{arom.}}$)
21	1430	1380		3000 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$)
22	1438	1381		2998 ($\nu_{C-H^{aliph.}}$) 2983
23	1442	1390	1320	3045 ($\nu_{C-H^{arom.}}$)

3.2. ^{19}F -NMR-Spektren

Die ^{19}F -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen lassen sich durch die hohe Symmetrie des TTP relativ einfach interpretieren. Die CF_3S -Gruppe absorbiert nach Literaturarbeiten¹¹⁰⁾¹¹¹⁾¹¹²⁾ in einem Bereich von 37 bis 46 ppm (Standard CFCl_3). Das TTP weist zwei einzelne Signale auf, die bei 42.16 ppm und 43.26 ppm erscheinen. Phosphor-Fluor-Kopplungen des N-phosphorylierten TTP¹⁹⁾ haben eindeutig gezeigt, daß die CF_3S -Gruppen in 2.5-Stellung bei 42.16 ppm, also bei tieferem Feld, absorbieren, die CF_3S -Gruppen in 3.4-Stellung bei 43.26 ppm:



Dieses Ergebnis ist prinzipiell schon durch den induktiven Effekt des elektronegativen Ringstickstoffs erklärbar; durch Elektronenzug des Stickstoffs sollten die CF_3S -Gruppen in 2.5-Stellung (4 Bindungen zum N-Atom) etwas stärker entschirmt sein als die CF_3S -Gruppen in 3.4-Stellung (5 Bindungen zum N-Atom). Daraus resultierend ergibt sich natürlich eine größere Tieffeldverschiebung der CF_3S -Gruppen in 2.5-Stellung.

Das 1,1'- Bis [2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrolyl]-methylen zeigt nun interessanterweise nur noch ein Signal bei 43.1 ppm, bei dem sämtliche CF_3S -Gruppen absorbieren. Durch die N-Substitution bedingt, muß in diesem Fall von einer Symmetrie des Moleküls ausgegangen werden, die die CF_3S -Gruppen zur Isochronie zwingt.

Die N-Metallsubstitution des Wasserstoffs des Pyrrolrings sollte prinzipiell eine Hochfeldverschiebung der CF_3S -Gruppen gegenüber des unsubstituierten TTP nach sich ziehen. Der Grund hierfür liegt in der Erhöhung der Nucleophilie des Ringstickstoffs bei den N-Metallderivaten. Diese nucleophile Erhöhung sollte durch mesomere Effekte die 2,5-Stellung stärker beeinflussen als die 3,4-Stellung des Pyrrolring-systems. Desweiteren ist zu erwarten, daß die Hochfeldverschiebung der N-Metallderivate umso größer sein wird, je ausgeprägter der ionische Charakter der Stickstoff-Metall-Bindung ist.

Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit diesen Überlegungen gut überein.

Die unsymmetrisch substituierten Quecksilber-Organosalze des TTP weisen eine geringe Hochfeldverschiebung der CF_3S -Gruppen auf. Dabei hängt die Verschiebung der Gruppen in 2,5-Stellung stärker von den Substituenten $-\text{HgR}$ ab, als die Verschiebung in 3,4-Stellung; eine Beobachtung, die zu erwarten war. Ist R ein Perfluororganorest, so liegen die Resonanzen der 2,5 CF_3S -Gruppen geringfügig tieffeldverscho-bener als die der analogen übrigen Organo-Reste;

ein Aspekt, der durch den induktiven Effekt der elektro-
nenziehenden Perfluororgano-Gruppen erklärt werden kann.
Der Großteil der N-Quecksilberorgano-substituierten Deri-
vate des TTP zeigt bezüglich der Resonanz der 3,4-Stellung
keine Änderung durch Varianz der N-Substituenten. So absor-
bieren fast alle 3,4 CF_3S -Gruppen der TTP-Hg-R Verbindungen
bei 43.6 ppm, lediglich TTP-Hg- $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ und TTP-Hg- C_6F_5 bil-
den mit einer Resonanz bei 43.4 ppm eine Ausnahme, die aber
eventuell durch Meßparameter bedingt sein kann. Die Fluor-
Kernresonanzen der Perfluororganoreste R_f (R_f = Trifluor-
methyl, Pentafluorphenyl, Perfluordodecyl) liegen etwas
tieffeldverschobener als die der Edukte von Trifluormethyl-
jodid⁶¹⁾, Pentafluorbrombenzol¹¹³⁾ und Perfluordodecyljo-
did¹¹⁴⁾.

Das TTP-Kupfer-Salz und das $(\text{TTP})_2$ -Zink-Salz liegen mit
ihren Resonanzen (43.0 ppm(2,5); 44.3 ppm(3,4) bzw. 42.9
ppm(2,5); 44.1 ppm(3,4)) wesentlich höher verschoben als
die Quecksilbersalze. Somit wird auch deren relativ ioni-
scher N-Metall-Bindungsanteil wiedergegeben.

Das Goldsalz nimmt in dieser Reihe eine Mittelstellung
zwischen den Quecksilber- bzw. Kupfer- und Zinksalzen ein,
d.h. der ionische Charakter der Stickstoff-Gold-Bindung
kann ebenfalls zwischen den genannten Salzen eingeordnet
werden, wenn man die Lage der chemischen Verschiebung der
 CF_3S -Gruppen mit dem ionogenen Anteil der N-Metall-Bindung
korreliert.

Entsprechend ihres vermuteten ionischen Anteils sind die N-Organo-Oniumsalsz-Pyrrole sämtlich hochfeldverschoben gegen das reine TTP. Die CF_3S -Gruppen absorbieren bei allen dargestellten Organo-Oniumsalszen um ca. 0.5 ppm bis 2.7 ppm hochfeldverschoben, wobei ein Bereich von 42.5 bis 44.9 ppm angegeben werden kann. Dabei sind die 2,5 CF_3S -Substituenten des TTP-AsPh₄ und des TTP-SbPh₄ weniger zu höherem Feld verschoben als die 2,5 CF_3S -Gruppen der übrigen analogen Salze; sie zeigen eine Resonanz bei 42.7 ppm (TTP-AsPh₄) und bei 42.5 ppm (TTP-SbPh₄); dieser Effekt mag dadurch erklärt werden, daß bei den genannten Verbindungen jeweils vier Phenylgruppen am Arsen bzw. Antimon gebunden sind, die sicherlich einen induktiven Elektronenzug bewirken. Dadurch wird die Möglichkeit der Elektronenverschiebung vom Arsen bzw. Antimon zum Ringstickstoff des Pyrrolringes ein wenig abgeschwächt, was sich wiederum durch eine relativ geringe Hochfeldverschiebung der CF_3S -Substituenten bemerkbar macht. Die übrigen Salze besitzen neben den Phenylresten noch Alkylgruppen, die natürlich einen größeren Elektronendruck zu den einzelnen Oniumelementen (N, P, S, Se) induzieren. Somit ist hier der Verschiebungseffekt zum höheren Feld ausgeprägter. Lediglich das TTP-JPh₂ bildet eine Ausnahme, die zeigt, daß die lokalen Elektronenverhältnisse wahrscheinlich komplexer sind, als sie durch gängige Methoden interpretiert werden können. Das 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol-1-carbonylfluorid zeigt erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung

bezogen auf die vier CF_3S -Gruppen am Pyrrolring. Die Fluorresonanz des C(=O)-F -Substituenten erscheint im typischen Bereich eines Carbonylfluorids.

Die Phosphoniumsalze des TTP zeigen keine Phosphor-Fluor-Kopplung, was auch nicht unbedingt zu erwarten war, da es sich um eine Kopplung über fünf Bindungen (Phosphor und 2,5 CF_3S -Gruppen) handeln müßte (oder Raumkopplung), die, wenn überhaupt vorhanden, bei < 0.5 Hertz¹¹⁵⁾ liegen dürfte. Die nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der ^{19}F -Kernresonanzen der N-substituierten TTP-Verbindungen.

¹⁹F-NMR-Resonanzen der N-substituierten TTP-Verbindungen

Verbindung	δ für 2,5 bzw. 3,4 CF ₃ S- Gruppen [ppm]		übrige [ppm]
1	43.1 (s)		-
2	42.2 (m)	43.6 (m)	31.7 (δ_{CF_3}) (s)
3	42.5 (m)	43.6 (m)	-
4	42.1 (m)	43.4 (m)	119.3 ($\delta_{\text{CF}^{\text{ortho}}}$) (m) 151.2 ($\delta_{\text{CF}^{\text{para}}}$) (m) 153.3 ($\delta_{\text{CF}^{\text{meta}}}$) (m)
5	42.3 (m)	43.6 (m)	-
6	42.3 (m)	43.4 (m)	61.9 (δ_{CF_3}) (m) 81.0 (δ_{CF_2}) (m) 112.8 (δ_{CF_2}) (m) 121.1 (δ_{CF_2}) (m) 125.7 (δ_{CF_2}) (m)
7	42.5 (m)	43.6 (m)	-
8	42.3 (m)	43.6 (m)	-
9	42.4 (m)	43.6 (m)	-
10	43.0 (m)	44.3 (m)	-
11	42.9 (m)	44.1 (m)	-

Fortsetzung der ^{19}F -NMR-Resonanzen der N-substituierten
TTP-Verbindungen

Verbindung	δ für 2,5 bzw. 3,4 $\text{CF}_3\text{S-}$ Gruppen [ppm]		übrige [ppm]
12	42.6 (m)	44.0 (m)	-
13	40.8 (m)	41.2 (m)	- 43.4 ($\delta_{\text{C(0)F}}$)(s)
14	43.4 (m)	44.9 (m)	-
15	43.2 (m)	44.7 (m)	-
16	43.0 (m)	44.6 (m)	-
17	43.4 (m)	44.8 (m)	-
18	43.2 (m)	44.8 (m)	-
19	42.7 (m)	44.3 (m)	-
20	42.5 (m)	44.1 (m)	-
21	43.4 (m)	44.9 (m)	-
22	43.4 (m)	44.9 (m)	-
23	43.3 (m)	44.6 (m)	-

3.3. ^{31}P -NMR-Spektren

Diejenigen N-substituierten Verbindungen des TTP, die Phosphor im Molekül enthalten, wurden bezüglich ihrer ^{31}P -Kernresonanz untersucht; dabei konnte festgestellt werden, daß sich die chemischen Verschiebungen der Phosphorresonanzen von Ausgangsverbindungen und TTP-haltigen Substraten kaum unterscheiden. Dieses legt den Schluß nahe, daß die Konstitutionen der TTP-Phosphor-Derivate denen der Edukte sehr ähnlich sein müssen.

Da sich die ^{31}P -Phosphor-Kernresonanzen von quartären Phosphoniumsalzen zum Teil recht erheblich von den Resonanzen der kovalenten (pentakovalenten) Verbindungen^{116) 117)} unterscheiden, ist dies ein Indiz dafür, daß die neu dargestellten TTP-Salze ebenfalls ionogen aufgebaut sind. Das Goldsalz, welches sowohl als Edukt als auch als Produkt eine stabilisierende Triphenylphosphin-Gruppe im Molekül enthält, bildet hier keine Ausnahme. Die nachstehende Tabelle veranschaulicht die erhaltenen Ergebnisse in einem Überblick.

Vergleich der ^{31}P -NMR-Resonanzen der phosphorhaltigen
TTP-Substrate und der jeweiligen Edukte

TTP-Verbindung // δ - ^{31}P [ppm]	Edukt // δ - ^{31}P [ppm]
$\text{TTP}^{-}\text{P}^{+}\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 34.1 (s)	$\text{Br}^{-}\text{P}^{+}\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 34.3 (s)
$\text{TTP}^{-}\text{P}^{+}\text{CH}_2\text{Ph}(\text{Ph})_3$ 23.1 (s)	$\text{Br}^{-}\text{P}^{+}\text{CH}_2\text{Ph}(\text{Ph})_3$ 23.5 (s) ¹¹⁸⁾
$\text{TTP}^{-}\text{P}^{+}\text{C}_2\text{H}_5(\text{Ph})_3$ 27.0 (s)	$\text{Br}^{-}\text{P}^{+}\text{C}_2\text{H}_5(\text{Ph})_3$ 26.2 (s) ¹¹⁹⁾
TTP-Au PPh_3 30.9 (s)	Cl-Au PPh_3 31.0 (s) ¹²⁰⁾

3.4. ^1H -NMR-Spektren

Die Protonen-Kernresonanzen der dargestellten Verbindungen des TTP zeigen im wesentlichen keine Anomalitäten auf. Lediglich das $\text{TTP-CH}_2\text{-TTP}$ zeigt eine auf den ersten Blick nicht vermutete Tieffeldverschiebung, die im Vergleich zu den Resonanzen der Methylenhalogenide jedoch nicht unüblich erscheint, wenn man die Betrachtung des TTP-Restes als Paraelement-Verbindung (Abschn. 2.10.) zuläßt. Während Methylenchlorid eine ^1H -Kernresonanz bei 5.30 ppm besitzt, liegt die $\text{TTP-CH}_2\text{-TTP}$ Kernresonanz noch etwas tiefer bei 6.90 ppm; dieses reflektiert den ungeheuren Elektronenzug, der von den TTP-Resten ausgeht. Das bereits früher dargestellte TTP-CH_3 ⁷⁾ deutete die Tendenz der Tieffeldverschiebung bei den Methylenprotonen ($\delta = 4.23$ ppm; CH_3Cl : 3.01 ppm) schon an. Die Protonen enthaltenden unsymmetrischen Quecksilber-Organo-Salze des TTP zeigen Resonanzen, die mit denen der analogen Quecksilber-Organohalogenide vergleichbar sind; ebenso verhält es sich mit dem Goldsalz-Triphenylphosphin-Addukt und den Organo-Oniumsalzen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die ^1H -NMR-Verschiebungen der einzelnen N-substituierten TTP-Substrate.

Tabelle der ^1H -NMR-Verschiebungen der N-funktionellen Verbindungen des TTP

Verbindung	δ [ppm]	Bemerkung
1	6.90 (s)	δCH_2
3	1.10 (s)	δCH_3
5	6.91 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
7	5.60 (d von d)	$\begin{array}{c} \text{H}_\text{T} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{H}_\text{G} \\ \text{H}_\text{C} \end{array}$ $J_{\text{G-T}}: 13.2 \text{ Hz}$ $J_{\text{C-G}}: 22.4 \text{ Hz}$ $J_{\text{C-T}}: 3.1 \text{ Hz}$
	5.92 (d von d)	
	6.33 (d von d)	
8	7.63 (m)	Selenophenprotonen
	8.56 (d von d)	
9	1.33 (t)	δCH_3
	4.16 (q)	δCH_2
	4.53 (s)	δCH
	7.20 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
12	7.18 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$

$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}: 7.3 \text{ Hz}$

Fortsetzung der ^1H -NMR-Verschiebungen der N-funktionellen Verbindungen des TTP

Verbindung	δ [ppm]	Bemerkung
14	1.34 (d von t)	δCH_3
	2.19 (d von q)	δCH_2
	7.76 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
		$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} : 6.9 \text{ Hz}$ $J_{^{31}\text{P}-\text{CH}_3} : 19.7 \text{ Hz}$ $J_{^{31}\text{P}-\text{CH}_2} : 13.0 \text{ Hz}$
15	4.71 (d von s)	δCH_2
	6.8 - 8.0 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
16	1.0 - 2.1 (m)	$\delta \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$
	3.42 (d von t)	δCH_2
		$J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} : 6.5 \text{ Hz}$
		$J_{^{31}\text{P}-\text{CH}_2} : 13.4 \text{ Hz}$
17	1.25 (t von t)	δCH_3
	3.21 (q)	δCH_2
		$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} : 8.0 \text{ Hz}$ $J_{^{14}\text{N}-\text{CH}_3} : 2.3 \text{ Hz}$

Fortsetzung der ^1H -NMR-Verschiebungen der N-funktionellen Verbindungen des TTP

Verbindung	δ [ppm]	Bemerkung
18	1.1 - 2.0 (m)	$\delta \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$
	3.32 (t)	δCH_2
	4.51 (s)	δCH_2 $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2}: 7.3$
	7.30 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$ Hz
19	7.31 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
20	7.24 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$
21	2.90 (s)	δCH_3
22	1.47 (t)	δCH_3
	3.43 (a)	δCH_2
		$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2}: 7.0$
		Hz
23	7.40 (m)	$\delta \text{C}_6\text{H}_5$

3.5. Diskussion der Massenspektren

Zur Interpretation der Massenspektren stehen drei Parameter (Peaklage, Peakintensität und Anzahl der Peaks) zur Verfügung.

Aus der Lage der Peaks lassen sich unmittelbar die Molmasse und die Masse von Fragmentationen ableiten. Die Peaklage liefert indirekt auch Aussagen über die Masse von abgespaltenen Radikalen und Neutramolekülen und weist auf die ablaufenden Fragmentierungsreaktionen hin.

Zwischen Peakintensität und Molekülbau existiert kein einfacher quantitativer Zusammenhang, es läßt sich deshalb rechnerisch keine Aussage über die Struktur gewinnen. Dagegen dient die Peakintensität zur Beurteilung der Stabilität von Ionen und der Wahrscheinlichkeit von Ionisation und Fragmentierung.

Die Zahl der Peaks im Massenspektrum ist lediglich bei den Isotopenpeaks von Bedeutung, da man unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten und der Massenzahl der Peaks Aussagen über die Verhältnisformel erhält.

Massenspektroskopische Untersuchungen ¹²¹⁾¹²²⁾¹²³⁾¹²⁴⁾

an Pyrrol-Derivaten zeigen sämtlich, daß nach Abspaltung vorhandener Substituenten ein und derselbe Ablauf, nämlich der des unsubstituierten Moleküls abläuft; ausgehend vom Pyrrol-Molekülion mit m/e 67 treten zwei charakteristische Peaks bei m/e 41 (Abspaltung von Acetylen aus Pyrrol) und bei m/e 39 (Abspaltung von $CH=NH$ aus Pyrrol) auf.

Der massenspektroskopische Zerfall von TTP bzw. seiner bis dato existierenden N-Derivate ist schon in früheren Arbeiten¹⁾⁷⁾ ausführlich dokumentiert worden, so daß auf eine nochmalige Interpretation nicht eingegangen werden muß. Der primäre Zerfallsweg der neu dargestellten N-substituierten Derivate des TTP wird stattdessen an dieser Stelle diskutiert, um somit ein allgemein gebräuchliches Schema in der Hand zu haben. Bei weiteren Fragmentierungsschemata, wie die des angesprochenen TTP-Restes oder der bisweilen entstehenden Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen, sei auf einschlägige Literatur hingewiesen; hier werden lediglich die Charakteristika der einzelnen Substrate angesprochen.

- a) Das TTP-CH₂-TTP zeigt bei M⁺: 947 einen schwachen Massenpeak. Zwei Abspaltungsmuster sind nun charakteristisch:
 - 1) Ein dem TTP ähnlicher Abbau mit M⁺-F: 928; danach erscheint sofort ein Signal bei M⁺-2CF₃-F: 771, worauf ein sukzessiver Abbau von 3 CF₃-Gruppen eines TTP-Ringes folgt. Eine weitere Fragmentierung des Gesamtmoleküls erfolgt nicht, sondern eine CH₂-N-Bindung wird gespalten und die restlichen Fragmente (m/e 294 ; m/e 277) werden abgebaut.
 - 2) Eine CH₂-N-Bindung wird sofort gespalten, wobei zwei Fragmente bei m/e 480 (TTP-CH₂⁺) und m/e 466 (TTP⁺) erscheinen, die dann nach dem TTP-Muster weiter abgespalten.

b) Die Identifizierung der TTP-Hg-R Derivate wird natürlich durch die Isotopenverteilung des Quecksilbers erleichtert. Sechs der sieben natürlichen Isotope können beobachtet werden (^{196}Hg : 0.144% besitzt zu geringe Häufigkeit): ^{198}Hg : 10.02% ; ^{199}Hg : 16.84% ; ^{200}Hg : 23.13% ; ^{201}Hg : 13.22% ; ^{202}Hg : 29.80% ; ^{204}Hg : 6.85%. Ein in der Literatur angegebenes Fragmentierungsschema für Alkylquecksilberchloride ¹²⁵⁾ läßt sich mit geringen Abweichungen auch für die TTP-Hg-R-Substrate anwenden. Am Beispiel des TTP-Hg- CF_3 sei die typische Bruchstückbildung veranschaulicht:

	- HgTTP ⁺	m/e	%
TTP-Hg- CF_3 ⁺ m/e 736. (3.8%)		CF_3 ⁺	69 100
		Hg ⁺	202 26.6
	- CF_3 ⁺	HgTTP ⁺	666 3.4
	- TTP ⁺	CF_3Hg^+	271 6.6
	- Hg CF_3 ⁺	TTP ⁺	466 5.0

Nach der obigen Fragmentierung erfolgt dann ein weiterer Zerfall der einzelnen Bruchstücke TTP⁺, R⁺, [TTPHg]⁺ und [RHg]⁺ nach bekannten Zerfallsmechanismen.

c) Das Kupfer- und das Zink-Salz des TTP zeigen keine Molekülpeaks M⁺, was auch nicht unbedingt zu erwarten war. Beide Verbindungen haben sicherlich einen gewissen ionogenen Charakter, wodurch das Auftreten eines M⁺-Peaks natürlich in Frage gestellt werden kann.

Tatsächlich zeigt sich das TTP-typische Abspaltungsmuster erst bei einem numerischen Wert von 466 (TTP^+).

- d) Das Goldsalz des TTP zeigt nun wiederum einen M^+ -Peak bei 926; davon werden einerseits vom Gesamtmolekül bis drei CF_3 -Gruppen abgespalten, weitere Abspaltungen vom Gesamtmolekül finden nicht statt; andererseits wird die Stickstoff-Gold-Bindung gespalten, welches zu dem intensiven Peak (100%) bei 459 (AuPPh_3^+) führt. Dieses Fragment spaltet dann sukzessiv seine Phenylgruppen ab. Ein Au^+ wird jedoch nicht beobachtet.
- e) Das TTP-C(O)-F besitzt einen schwachen Massenpeak bei 514. Hiervon wird ein Fluoratom abgespalten und anschließend ein C=O -Fragment. Der weitere Abbau ist wieder analog dem des TTP.
- f) Sämtliche Organo-Oniumsalze weisen keinen M^+ -Peak auf. Als charakteristischen Peak zeigen sie jedoch einen TTP-Alkylpeak, der daraufhin unter Spaltung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung fragmentiert. Ansonsten zeigen diese Salze die typischen Alkylabspaltungsmuster; lediglich TTP-AsPh_4 und TTP-SbPh_4 besitzen keinen TTP-Aryl-Peak im Massenspektrum, sondern man sieht nur einen TTP^+ -Peak (und natürlich die Phenylpeaks), der charakteristisch abspaltet.

Der TTP-Alkylpeak der o.g. Verbindungen besitzt als organischen Rest R immer den Alkylrest, aus dem die Organo-Onium-Verbindung gebildet wurde, also aus R-X. Es konnten keine TTP-Alkylpeaks nachgewiesen werden, wo die Alkylgruppen aus den Triorganylresten der Substrate R_3E (E: N,P,S,Se) geliefert wurden. Diese Abspaltung von Organo-Onium-Salzen in symmetrische Triorganyl-Element-Derivate (Diorganyl-Derivate) und Alkylhalogenide, umgekehrt zu der Bildung dieser ionischen Salze, ist sehr wohl bekannt (siehe Abschn. 2.3.1.). Da die $TTP^-E^+R_x$ -Salze (E: N,P,S,Se ; $x = 3,4$) ebenfalls eine solche Abspaltung einzugehen scheinen, spricht dies als weiteres Kriterium für ihren ionischen Charakter.

Nachfolgende Tabellen zeigen die wichtigsten neuen Abspaltungsmuster der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen. Die Metallsalze des Kupfer- und Zink-TTP, das TTP-C(O)-F sowie die Organo-Oniumsalze sind dabei ausschließlich im experimentellen Teil tabellarisch aufgeführt, da eine Diskussion an dieser Stelle wegen bereits abgehandelter Fragmentierungen¹⁾⁷⁾ überflüssig ist.

Zuordnungsvorschläge für die primären Abspaltungsmuster
der N-funktionellen Derivate des TTP

TTP-CH₂-TTP

m/e	947 (8.6)	928 (4.6)	771 (5.8)	702 (6.4)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	M ⁺ -2CF ₃ -F	M ⁺ -2CF ₃ -F -CF ₃
m/e	633 (3.2)	564 (2.9)	480 (100)	466 (4.1)
Fragment	M ⁺ -2CF ₃ -F -2CF ₃	M ⁺ -2CF ₃ -F -3CF ₃	TTPCH ₂ ⁺	TTP ⁺
m/e	411 (25.8)	342 (96.2)	273 (10.4)	
Fragment	TTPCH ₂ ⁺ -CF ₃	TTPCH ₂ ⁺ -2CF ₃	TTPCH ₂ ⁺ -3CF ₃	

TTP-Hg-CH₃ —

m/e	681 (36.1)	666 (3.0)	611 (28.1)	466 (14.4)
Fragment	M ⁺	TTPHg ⁺	M ⁺ -CF ₃	TTP ⁺
m/e	217 (76.7)	202 (14.2)		
Fragment	CH ₃ Hg ⁺	Hg ⁺		

TTP-Hg-C₆F₅ —

m/e	834 (84.9)	815 (11.3)	765 (98.1)	746 (3.7)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	M ⁺ -CF ₃	M ⁺ -CF ₃ -F
m/e	677 (2.6)	666 (2.4)	466 (41.5)	369 (25.4)
Fragment	M ⁺ -2CF ₃ -F	TTPHg ⁺	TTP ⁺	C ₆ F ₅ Hg ⁺
m/e	202 (18.9)	167 (100)	148 (20.7)	69 (88.7)
Fragment	Hg ⁺	C ₆ F ₅ ⁺	C ₆ F ₄ ⁺	CF ₃ ⁺

TTP-Hg-C₆H₅ —

m/e	743 (10.5)	724 (3.1)	666 (2.6)	655 (5.3)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	TTPHg ⁺	M ⁺ -CF ₃ -F
m/e	466 (8.7)	279 (28.2)	202 (24.6)	77 (100)
Fragment	TTP ⁺	C ₆ H ₅ Hg ⁺	Hg ⁺	C ₆ H ₅ ⁺
m/e	76 (30.4)			
Fragment	C ₆ H ₄ ⁺			

TTP-Hg-C₁₂F₂₅ —

m/e	1086 (28.3)	1067 (7.7)	998 (3.2)	929 (7.0)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	M ⁺ -CF ₃ -F	M ⁺ -2CF ₃ -F
m/e	910 (33.7)	879 (10.4)	821 (3.7)	666 (3.1)
Fragment	M ⁺ -2CF ₃ -2F	M ⁺ -3CF ₃	C ₁₂ F ₂₅ Hg ⁺	TTPHg ⁺
m/e	619 (43.5)	466 (10.4)	202 (10.5)	169 (16.6)
Fragment	C ₁₂ F ₂₅ ⁺	TTP ⁺	Hg ⁺	CF ₃ CF ₂ CF ₂ ⁺
m/e	119 (7.2)	69 (100)		
Fragment	CF ₃ CF ₂ ⁺	CF ₃ ⁺		

TTP-Hg-CH=CH₂ —

m/e	694 (8.4)	675 (2.7)	666 (4.3)	625 (10.1)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	TTPHg ⁺	M ⁺ -CF ₃
m/e	606 (7.2)	466 (18.7)	227 (3.1)	202 (17.4)
Fragment	M ⁺ -CF ₃ -F	TTP ⁺	HgCHCH ₂ ⁺	Hg ⁺

TTP-Hg-(2)-Selenophen

m/e	797 (23.1)	778 (3.4)	728 (21.7)	709 (2.4)
Fragment	M^+	M^+-F	M^+-CF_3	M^+-CF_3-F
m/e	666 (3.3)	466 (37.4)	330 (10.5)	202 (26.5)
Fragment	$TTPHg^+$	TTP^+	$Hg-Selenoph.^+$	Hg^+
m/e	130 (67.4)			
Fragment	$Selenoph.^+$			

TTP-Hg-CH(Ph)C(O)OC₂H₅ —

m/e	830 (32.7)	811 (2.6)	761 (12.0)	742 (16.3)
Fragment	M^+	M^+-F	M^+-CF_3	M^+-CF_3-F
m/e	692 (10.5)	666 (2.4)	466 (37.9)	363 (7.5)
Fragment	M^+-2CF_3	$TTPHg^+$	TTP^+	$HgCHPhC(O)OEt^+$
m/e	336 (12.9)	304 (41.4)	227 (8.2)	202 (29.3)
Fragment	$HgCHPhC(O)O^+$	$HgCHPh^+$	$HgCH^+$	Hg^+
m/e	163 (100)			
Fragment	$CHPhC(O)OEt^+$			

TTP-Au PPh₃ —

m/e	926 (54.4)	907 (4.2)	857 (13.6)	838 (2.4)
Fragment	M ⁺	M ⁺ -F	M ⁺ -CF ₃	M ⁺ -CF ₃ -F
m/e	788 (2.8)	719 (2.3)	466 (57.6)	459 (97.5)
Fragment	M ⁺ -2CF ₃	M ⁺ -3CF ₃	TTP ⁺	AuPPh ₃ ⁺
m/e	382 (12.3)	305 (18.7)	262 (21.0)	228 (11.2)
Fragment	AuPPh ₂ ⁺	AuPPh ⁺	PPh ₃	AuP ⁺
m/e	185 (14.4)	77 (17.3)		
Fragment	PPh ₂ ⁺	Ph ⁺		

4. Experimenteller Teil

4.1. Analysenmethoden

Quantitative Analysen (Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelbestimmungen) sind im Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.

IR-Spektren fester Substanzen sind als KBr-Preßlinge oder als Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten, die der Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 bzw. 325 aufgenommen worden. Zur Charakterisierung der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, br = breit, sh = Schulter

^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker HX - 60/5 Spektrometer vermessen. Die Messungen erfolgten bei 20°C an ca. 20% igen Lösungen gegen Hexafluorbenzol als inneren Standard. Chemische Verschiebungen werden, ungerechnet auf CCl_3F als Bezugssubstanz, in ppm angegeben.

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP-80- bzw. Bruker WM-250-Spektrometer angefertigt. Hierbei wurden 20% ige Lösungen mit Tetramethylsilan bzw. Deuterochloroform als Locksubstanzen vermessen.

In den NMR-Spektren bedeuten: (s) = Singulett, (d) = Dublett, (t) = Triplett, (q) = Quartett, (m) = Multiplett (unaufgelöst) (^1H -NMR: positive ppm-Werte = Verschiebung feldaufwärts von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; ^{19}F -NMR: positive ppm-Werte = Verschiebung feldaufwärts von CCl_3F ; ^{31}P -NMR-Werte sind in ppm angegeben bezogen auf 85% ige wässr. Phosphorsäure)

Massenspektroskopische Untersuchungen sind mit einem Varian MAT-Spektrometer, Modell CH-5, ausgeführt worden. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von $100\text{ }\mu\text{A}$.

Die Kupfer-Gehalts-Bestimmung des TTP-Kupfer wurde nach der gravimetrischen Methode der Bestimmung von CuSCN in schwefelsaurer Lösung durchgeführt.

Ich danke

Frl. Bartholomäus für die Durchführung der Analysen,

Herrn Behle für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren,

Herrn Meißner für die Erstellung der Massenspektren.

4.2. Ausgangsverbindungen

Trifluormethansulfensäurechlorid, CF_3SOCl

wird nach der Vorschrift von Tullock und Coffman¹²⁶⁾ aus CCl_3SOCl und NaF durch Fluor-Chlor-Austauschreaktion dargestellt.

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol

wird nach Niemann¹⁾ unter Optimierung der dort angegebenen Verfahren dargestellt.

Trifluormethylquecksilberjodid, CF_3HgJ 127) 128)

wird aus Trifluormethyljodid und elementarem Quecksilber bei 300°C nach einem von Flegler¹²⁹⁾ optimierten Verfahren erhalten.

2-Chlormercuri-Selenophen 130) -

wird aus Selenophen durch elektrophile Substitution mit Quecksilber(II)-chlorid erhalten.

Pentafluorphenylquecksilberbromid, Perfluordodecylquecksilberjodid, Vinylquecksilberbromid, Methylquecksilberjodid

erhält man durch Grignardierung der entsprechenden Alkyl- bzw. Arylhalogenide und anschließender Ummetallierung mit den analogen Quecksilber(II)-halogeniden⁴⁴⁾.

α -Brommercuri- α -phenyllessigsäureäthylester¹³¹⁾

wird dargestellt durch direkte Umsetzung von α -Brom- α -phenyllessigsäureäthylester mit elementarem Quecksilber bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel.

Aktivierter Kupferbronze

wird nach einem Verfahren von Cech⁷⁴⁾ hergestellt; Kupfersulfat wird mit Zinkpulver gemischt, das ausgefallene Metallpulver wird mehrfach gewaschen, überschüssiges Zinkpulver mit HCl entfernt, die Bronze mit Jod/Aceton versetzt, mit HCl/Aceton gewaschen und bei 150°C über Nacht im Vakuum getrocknet.

Äthyl-Triphenylphosphoniumbromid, Benzyl-Triphenylphosphoniumbromid, Hexadecyl-Tributylphosphoniumbromid

werden aus den entsprechenden symmetrischen Phosphinen durch Umsetzung mit den angegebenen Alkylhalogeniden in benzolischer Lösung erhalten¹³²⁾.

Tetraäthyl-Ammoniumbromid, Benzyltributyl-Ammoniumbromid werden durch Quarternisierung¹³²⁾ der betreffenden Amine mit Ethylbromid bzw. Benzylbromid erhalten.

Tetraphenylstiboniumbromid¹³³⁾

kann durch Umsetzung von Triphenylantimon mit Brombenzol und wasserfreiem Aluminiumtrichlorid bei 230°C im Bombenrohr erhalten werden.

Triäthylselenoniumjodid¹³⁴⁾

wird über Reduktion von Triäthylselenoniumtrijodid mit Schwefelwasserstoff dargestellt; ersteres erhält man durch Reaktion von schwarzem Selen mit Äthyljodid bei 180°C im Bombenrohr.

Triphenylphosphingold(I)-chlorid ¹³⁵⁾

erhält man bei Umsetzung von einer kalten äthanolischen Lösung von Tetrachlorogold(III)-säure, die einen 20% igen Goldgehalt besitzen sollte, mit Triphenylphosphin.

Carbonylchloridfluorid, ClC(O)F

wird nach Siegmund ¹³⁶⁾ durch Umsetzung von CCl_3F mit 65% igem Oleum gewonnen.

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-silber

wird nach Gerstenberger ⁷⁾ unter der dort angegebenen Methode aus 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol und wässriger Silbernitrat-Lösung gewonnen.

2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-kalium

wird ebenfalls nach Gerstenberger ⁷⁾ aus 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol und wässriger, konzentrierter KOH-Lösung hergestellt. Das weiße Produkt wird in Äther gelöst, mit MgSO_4 (wasserfrei) getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt, und das Produkt unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

Phenylquecksilberchlorid, Tetraphenylarsoniumchlorid

wurden von der Firma Ventron bezogen; Methylenjodid, Diphenyljodoniumchlorid von FLUKA; Kupfer, Zink, Tetrachlorogold(III)-säure, Zinkchlorid von Baker und Trimethylsulfoniumjodid von der Firma Riedel-de-Haen.

4.3. Beschreibung der Versuche

Darstellung des 1,1'-Bis[2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol-1-yl]-methylen

1g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol (2.2 mmol) wird zusammen mit ca. 50 ml einer konzentrierten NaOH-Lösung in einem 100 ml Einhalskolben, versehen mit Magnetrührstab und aufgesetztem Dimroth-Kühler, vorgelegt. Danach wird das Gemisch mittels Magnetheizrühres auf 80°C erwärmt und 4.6g Methylenjodid (17 mmol) über den Rückflußkühler langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Tage lang bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wird langsam abgekühlt, wobei das Produkt in amorpher Form ausfällt. Es wird abfiltriert, in Äther aufgenommen, mit MgSO₄ (wasserfrei) getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum destilliert. Der verbleibende Rückstand wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet und daraufhin bei 70 - 80°C sublimiert.

Smp.: 82°C weiße, amorphe Kristalle

Ausbeute: 65%
d.Th.

C₁₇H₂F₂₄N₂S₈ (946.68 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	21.6	0.2	3.2	27.0
Gef.	21.5	0.3	3.2	27.1

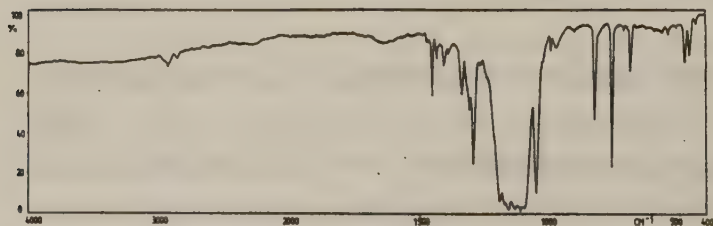
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.1 \text{ ppm (s)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_2) = 6.9 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	947	928	771	702	633	564	535	480	466	461
%	8.6	4.6	5.8	6.4	3.2	2.9	2.8	100	4.1	7.9
m/e	456	426	411	398	382	379	370	360	351	342
%	3.9	5.2	25.8	7.2	11.0	96.5	4.1	3.7	14.0	96.2
m/e	329	320	310	294	288	277	273	270	241	225
%	26.7	10.1	37.9	8.6	9.6	7.4	10.4	22.4	9.8	15.5
m/e	219	211	201	198	169	100	69	28		
%	9.3	8.4	15.3	10.1	3.4	3.0	3.2	3.1		

IR-Spektrum:



2930 (w), 2852 (w), 1449 (m), 1430 (w), 1402 (w),
1388 (w), 1322 (m), 1304 (m), 1290 (s), 1192 (vs),
1170 (vs), 1168 (vs), 1130 (vs), 1111 (vs), 1093 (vs),
1050 (vs), 992 (w), 971 (sh), 824 (s), 760 (s),
689 (m), 567 (w), 542 (w), 480 (m), 462 (m) cm^{-1} .

Darstellung des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrolyl-1-kupfer

1g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-silber (1.8 mmol) wird in eine U-Rohr-Druckfalle mit Teflonventilen eingebracht und bei ca. 120°C zwei Tage lang getempert. Es wird gut getrockneter Diäthyläther hinzukondensiert und unter Argonatmosphäre 1.4g Kupfer-Bronze (10.8 mmol) hinzugefügt. Man rührt 24 Stunden bei 40°C , wobei die braunrote Bronzefärbung in eine graue, matte Färbung übergeht. Es wird unter Argon abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es verbleibt ein weißer, hydrolyseempfindlicher Feststoff, der nicht weiter gereinigt werden kann.

Zers.-P.: ca. 210°C

Ausbeute: 85% d.Th.

$\text{C}_8\text{CuF}_{12}\text{NS}_4$ (530.22 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	18.2	-	2.6	24.1
Gef.	18.2	0.2	2.8	24.3

^{19}F -NMR:

$\delta (\text{CF}_3\text{S}) = 43.0 \text{ ppm (m)}$

$\delta (\text{CF}_3\text{S}) = 44.3 \text{ ppm (m)}$

Gravimetrische Analyse:

Ber. 11.95%

Kupfer-Gehalt

Gef. 11.70%

Massenspektrum:

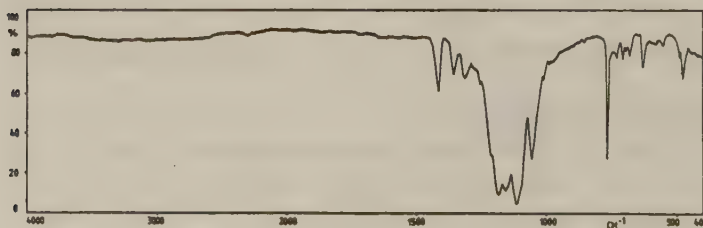
m/e	466	447	446	405	403	401	398	397	396	380
%	6.7	3.9	4.5	2.6	3.0	6.9	10.4	73.5	5.1	4.4

m/e	379	335	333	329	328	317	315	309	308	290
%	3.1	7.4	8.7	23.9	7.7	9.1	4.0	7.8	2.5	5.6

m/e	271	261	259	258	218	205	202	201	184	183
%	3.4	5.1	17.5	7.3	4.5	8.1	6.4	27.3	6.3	3.1

m/e	169	152	126	112	100	94	88	69	44	28
%	17.5	4.7	8.3	4.2	100	47.5	7.2	81.4	11.2	6.9

IR-Spektrum:



1470 (br), 1420 (m), 1388 (m), 1375 (m), 1310 (m),
1300 (w), 1181 (vs), 1160 (vs), 1115 (vs), 1095 (vs),
1058 (s), 764 (s), 730 (w), 708 (w), 680 (w), 630 (m),
553 (w), 479 (m) cm^{-1} .

Darstellung des 1,1' Bis-[2,3,4,5-Tetrakis(trifluor-
methylthio)-pyrrolyl] -zink

1g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-
kalium (2 mmol) wird in einer U-Rohr-Druckfalle einen
Tag lang bei 80°C getempert. Es wird getrockneter Di-
äthyläther hinzukondensiert, wobei sich das Kaliumsalz
löst. Nun wird unter Argonatmosphäre eine Lösung von
0.14g trockenem Zinkchlorid (1 mmol) in Diäthyläther
hinzugefügt und die U-Rohr-Falle wieder verschlossen;
es scheidet sich sofort Kaliumchlorid aus. Die Reak-
tionsmischung wird noch 4 Stunden lang bei Raumtempe-
ratur gerührt, mit einer Umkehrfritte abfiltriert und
das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ein weißer,
äußerst hydrolyseempfindlicher Rückstand bleibt zurück.

Smp.: $166^{\circ}\text{--}168^{\circ}\text{C}$

Ausbeute: 80% d.Th.

$\text{C}_{16}\text{F}_{24}\text{N}_2\text{S}_8\text{Zn}$ (998.73 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	19.2	-	2.8	25.6
Gef.	19.3	0.1	2.9	25.7

^{19}F -NMR:

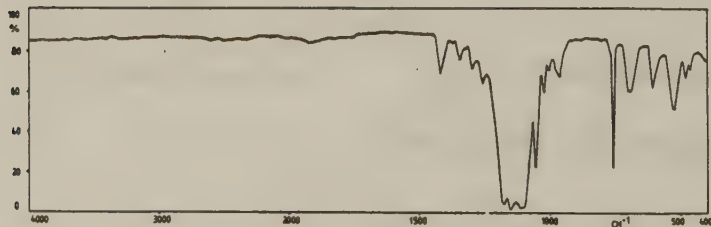
$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.9 \text{ ppm (n)}$$

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.1 \text{ ppm (n)}$$

Massenspektrum:

m/e	468	466	447	406	405	402	399	398	397	384
%	2.9	12.5	3.1	3.4	4.2	5.2	3.0	4.1	13.4	5.5
m/e	382	378	377	354	353	335	334	332	329	328
%	3.7	14.5	6.7	2.8	4.0	5.2	5.7	6.8	4.8	30.7
m/e	318	317	316	310	309	298	297	290	271	261
%	10.1	4.6	5.9	7.5	6.4	2.7	4.3	6.4	4.4	3.7
m/e	260	259	205	204	201	169	153	152	126	114
%	3.1	19.7	6.3	5.5	31.2	13.4	4.0	4.4	7.8	3.8
m/e	100	94	88	69	44	28				
%	78.8	54.7	10.3	100	14.2	5.6				

IR-Spektrum:



1415 (m), 1375 (m), 1305 (m), 1179 (vs), 1158 (vs),
1110 (vs), 1100 (vs), 1083 (s), 1035 (m), 1012 (w),
985 (br), 761 (vs), 700 (br), 605 (br), 534 (br),
482 (w), 475 (w) cm^{-1} .

Darstellung der unsymmetrisch substituierten Queck-
silbersalze des Typs TTP-Hg-R

Da die unsymmetrisch substituierten Quecksilbersalze des TTP prinzipiell nach einem Schema darzustellen sind, wird eine generell anwendbare Methode angegeben:

1.8 mmol 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-silber wird in einer Fingerfalle mit getrocknetem Diäthyläther versetzt; anschließend gibt man eine stöchiometrische Menge an Quecksilber-Organohalogenid-Salz hinzu, worauf sich sofort das Silber(I)-halogenid ausscheidet. Es wird unter Lichtausschluß bis zur vollständigen Reaktion gerührt, abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und das Produkt im Vakuum bei 10^{-3} torr sublimiert. Nachfolgende Auflistung gibt die einzelnen Reaktionsparameter für die folgende Reaktion an:

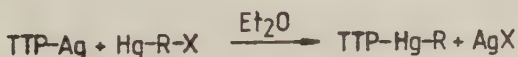


Tabelle zur Darstellung der TTP-Hg-R Verbindungen

Edukt	Produkt	Reakt.-Zeit	Temp.	Subl.-Temp.	Ausb.
CH_3HgJ	CH_3HgTTP	10 h	40°C	70°C	70%
CF_3HgJ	CF_3HgTTP	12 h	25°C	60°C	65%
$\text{C}_{12}\text{F}_{25}\text{HgJ}$	$\text{C}_{12}\text{F}_{25}\text{HgTTP}$	6 h	40°C	90°C	60%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgTTP}$	24 h	60°C	120°C	87%
$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgBr}$	$\text{C}_6\text{F}_5\text{HgTTP}$	24 h	60°C	110°C	90%
$\text{CH}_2=\text{CHHgBr}$	$\text{CH}_2=\text{CHHgTTP}$	15 h	50°C	60°C	62%
(2)-selenoph. HgBr	(2)-selenoph. HgTTP	8 h	40°C	120°C	83%
$\text{PhC(H)C(O)OC}_2\text{H}_5$ HgBr	$\text{PhC(H)C(O)OC}_2\text{H}_5$ HgTTP	15 h	50°C	130°C	66%

Charakterisierung der Quecksilber-Organo-TTP-Salze

Methyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol-1-quecksilber

Smp.: 58°C

$C_9H_3F_{12}HgNS_4$ (681.68 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	15.9	0.5	2.2	18.8
Gef.	15.9	0.5	2.1	18.9

^{19}F -NMR:

$\delta(CF_3S) = 42.5 \text{ ppm (m)}$

$\delta(CF_3S) = 43.6 \text{ ppm (m)}$

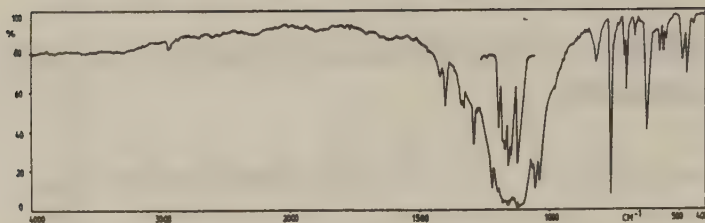
1H -NMR:

$\delta(CH_3) = 1.10 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	681	666	611	466	397	328	277	259	217	202
%	36.1	3.0	28.1	14.4	11.7	38.2	26.5	3.1	76.7	14.2
m/e	201	169	156	144	132	128	117	101	100	88
%	52.4	18.1	10.4	17.3	13.4	48.1	7.4	100	82.0	72.0
m/e	82	76	69	66	50	45	28			
%	11.1	6.4	98.2	17.1	24.6	14.2	7.4			

IR-Spektrum:



2945 (w), 2938 (w), 1421 (m), 1400 (m), 1340 (m), 1329 (m),
1291 (s), 1220 (vs), 1200 (vs), 1183 (vs), 1164 (vs),
1155 (vs), 1113 (vs), 1067 (vs), 1055 (vs), 1038 (vs),
820 (sh), 762 (vs), 710 (m), 703 (s), 669 (w), 626 (s),
575 (m), 560 (m), 550 (w), 489 (m), 470 (m) cm^{-1}

Trifluormethyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrol-1-quecksilber

Smp.: 49°C

$\text{C}_9\text{F}_{15}\text{HgNS}_4$ (736.29 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	14.7	-	2.0	17.4
Gef.	14.7	-	2.2	17.3

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.2 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.6 \text{ ppm (m)}$

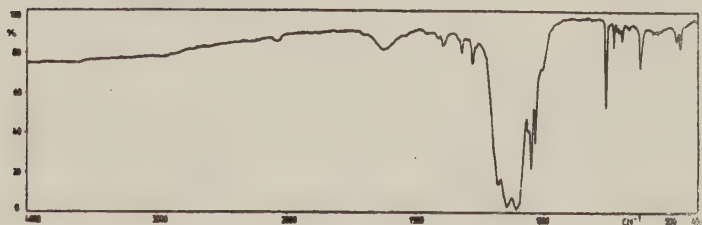
$\delta(\text{CF}_3) = 31.7 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	736	666	466	447	397	378	309	297	271
%	3.8	3.4	5.0	2.9	43.3	12.3	50.0	47.3	11.4

m/e	259	202	201	169	126	100	88	69	44	28
%	10.0	26.6	24.3	7.3	83.3	8.0	6.1	100	6.1	11.7

IR-Spektrum:



2108 (w), 1635 (br),
 1398 (sh), 1325 (w), 1282 (w), 1180 (vs), 1148 (vs),
 1110 (vs), 1064 (s), 1051 (s), 1038 (s), 1003 (sh),
 758 (s), 729 (w), 698 (w), 623 (m), 576 (w), 559 (w),
 481 (w), 468 (w) cm^{-1} .

Pentafluorphenyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrolvl-1-quecksilber

Smp.: 110°C

$\text{C}_{14}\text{F}_{17}\text{HgNS}_4$ (833.91 g/mol)

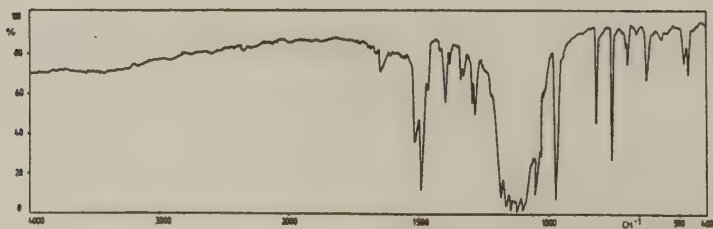
	C	H	N	S
Ber.	20.2	-	1.8	15.4
Gef.	20.0	0.1	1.9	15.4

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.1 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.4 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{C}_6\text{F}_5) = 119.3 \text{ ppm (m) ortho}$
 $151.2 \text{ ppm (m) para}$
 $153.3 \text{ ppm (m) meta}$

Massenspektrum:

m/e	834	815	765	746	700	677	666	626	590	495
%	84.9	11.3	98.1	3.7	3.2	2.6	2.4	11.7	2.7	3.1
m/e	466	447	425	397	378	375	369	344	329	310
%	41.5	6.3	5.4	37.7	12.1	36.4	25.4	17.1	50.9	24.5
m/e	295	260	238	222	202	201	169	167	148	128
%	60.4	10.0	11.3	7.5	18.9	98.3	24.5	100	20.7	37.7
m/e	115	100	88	82	69	50	28			
%	50.9	64.1	30.2	28.7	88.7	30.1	33.5			

IR-Spektrum:



1740 (br),

1514 (s), 1488 (vs), 1463 (m), 1419 (w), 1395 (m),
 1380 (w), 1340 (m), 1326 (m), 1291 (m), 1282 (m),
 1232 (sh), 1185 (vs), 1162 (vs), 1146 (vs), 1128 (vs),
 1103 (vs), 1092 (vs), 1052 (vs), 1041 (s), 1022 (m),
 1014 (m), 974 (vs), 820 (s), 759 (s), 708 (w), 700 (m),
 668 (w), 639 (m), 570 (sh), 482 (m), 470 (m) cm^{-1} .

Phenyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-
1-quecksilber

Smp.: 131°C

$\text{C}_{14}\text{H}_5\text{F}_{12}\text{HgNS}_4$ (743.70 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	22.6	0.7	2.0	26.9
Gef.	22.6	0.7	2.1	26.7

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.3 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.6 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR:

$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 6.91 \text{ ppm (m)}$

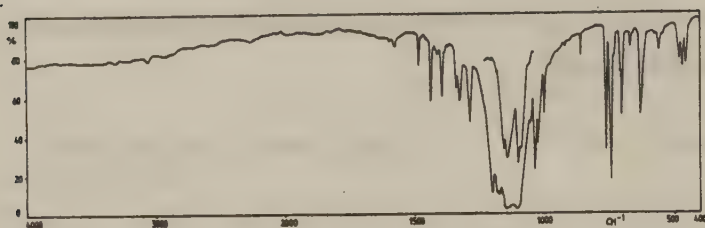
Massenspektrum:

m/e	743	724	666	655	634	466	447	397	379	345
%	10.5	3.1	2.6	5.3	2.9	8.7	2.7	7.1	5.2	6.0
m/e	340	328	309	279	259	235	202	201	188	169
%	6.2	21.1	7.1	28.2	3.0	4.7	24.6	17.0	14.3	12.4

m/e	140	132	128	105	101	100	77	76	69	50
%	7.7	6.4	10.0	4.1	54.4	36.8	100	30.4	63.2	27.7

m/e	44	28
%	7.6	17.5

IR-Spektrum:



3040 (w), 1481 (w), 1437 (m), 1391 (m), 1338 (m), 1322 (m),
 1285 (s), 1200 (vs), 1187 (vs), 1170 (vs), 1159 (vs),
 1114 (vs), 1050 (s), 1033 (s), 1023 (s), 999 (s), 857 (m),
 759 (s), 740 (s), 708 (m), 698 (s), 667 (w), 628 (s),
 556 (w), 480 (m), 467 (m), 453 (m) cm^{-1} .

Perfluordodecyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrolyl-1-quecksilber

Smp.: 87°C

$\text{C}_{20}\text{F}_{37}\text{HgNS}_4$ (1085.77 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	18.7	-	1.2	10.0
Gef.	19.0	0.1	1.1	10.2

^{19}F -NMR:

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.3 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.4 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_3) = 61.9 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 81.0 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 112.8 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 121.1 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_2) = 125.7 \text{ ppm (m)}$$

Massenspektrum:

m/e	1086	1067	998	948	929	910	898	879	821	805
%	28.3	7.7	3.2	11.7	7.0	33.7	2.7	10.4	3.7	11.8

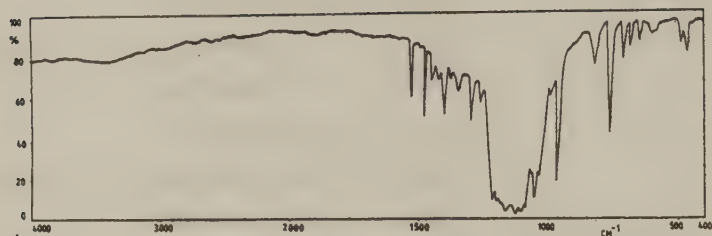
m/e	784	755	736	690	666	654	619	600	562	543
%	22.9	5.6	9.8	10.1	3.1	2.9	43.5	22.6	9.9	7.0

m/e	501	466	447	398	378	329	310	302	295	260
%	13.8	10.4	3.3	60.5	27.3	44.4	5.6	9.3	8.6	22.4

m/e	202	201	189	169	155	143	119	100	88	69
%	10.5	30.7	2.8	16.6	12.1	9.8	7.2	28.0	23.9	100

m/e	44	28
%	10.7	9.0

IR-Spektrum:



1512 (s), 1470 (s), 1460 (m), 1418 (m), 1391 (m),
 1385 (w), 1330 (m), 1288 (m), 1445 (m), 1192 (vs),
 1187 (vs), 1170 (vs), 1159 (vs), 1114 (vs), 1100 (vs),
 1092 (vs), 1047 (vs), 1038 (s), 1023 (m), 1011 (m),
 981 (vs), 813 (m), 756 (s), 712 (m), 683 (m), 641 (m),
 582 (sh), 480 (m), 471 (m) cm^{-1} .

Vinyl-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-
1-quecksilber

Smp.: 47°C

$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{HgNS}_4$ (694.32 g/mol)

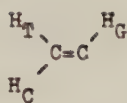
	C	H	N	S
Ber.	17.3	0.4	2.2	18.5
Gef.	17.2	0.6	2.2	18.4

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.5 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.6 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$:



$$\int (\text{H}) = 5.60 \text{ (d von d)}$$

$$\int (\text{H}) = 5.92 \text{ (d von d)}$$

$$\int (\text{H}) = 6.33 \text{ (d von d)}$$

$$J_{G-T}: 13.2 \text{ Hz}$$

$$J_{C-G}: 22.4 \text{ Hz}$$

$$J_{C-T}: 3.1 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	694	675	666	625	606	466	397	328	309	300
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	8.4	2.7	4.3	10.1	7.2	18.7	12.3	47.1	7.9	2.6
---	-----	-----	-----	------	-----	------	------	------	-----	-----

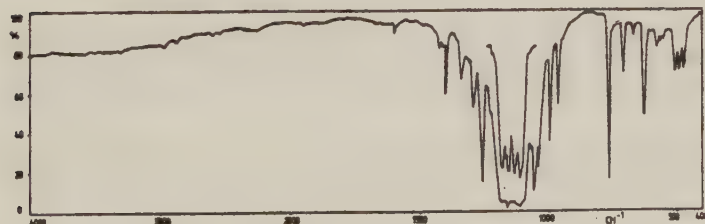
m/e	286	251	248	227	226	213	212	202	201	196
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	7.3	10.9	8.6	3.1	7.9	11.4	3.8	17.4	23.8	13.3
---	-----	------	-----	-----	-----	------	-----	------	------	------

m/e	170	153	101	100	88	69	45	28
-----	-----	-----	-----	-----	----	----	----	----

%	14.1	6.4	100	73.5	63.4	70.1	4.5	6.6
---	------	-----	-----	------	------	------	-----	-----

IR-Spektrum:



3020 (w), 3008 (w), 1600 (w), 1421 (w), 1410 (m),
1342 (m), 1296 (m), 1259 (s), 1225 (sh), 1178 (vs),

1153 (vs), 1132 (vs), 1115 (vs), 1070 (sh), 1055 (vs),
1040 (s), 994 (s), 962 (s), 763 (vs), 708 (m), 668 (w),
639 (s), 579 (sh), 506 (m), 490 (m), 472 (m) cm^{-1} .

2-Selenophen-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrolyl-1-quecksilber

Smp.: 132°C

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{F}_{12}\text{HgNS}_4\text{Se}$ (797.30 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	18.2	0.4	1.9	16.1
Gef.	18.1	0.4	1.8	16.3

^{19}F -NMR:

$\delta (\text{CF}_3\text{S}) = 42.3 \text{ ppm (m)}$

$\delta (\text{CF}_3\text{S}) = 43.6 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR:

$\delta (\text{H}) = 7.63 \text{ ppm (m)}$

$\delta (\text{H}) = 8.56 \text{ ppm (d von d)}$

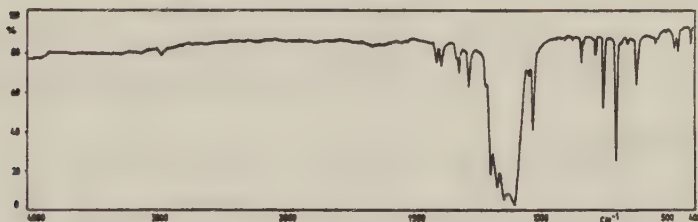
Massenspektrum:

m/e	797	778	728	709	666	466	447	428	397	378
%	23.1	3.4	21.7	2.4	3.3	37.4	6.9	2.7	40.3	8.6
m/e	368	362	344	336	330	329	260	241	233	225
%	3.9	2.2	7.2	9.4	10.6	37.1	14.5	11.2	9.6	5.4

m/e	202	201	190	169	156	130	128	101	100	88
%	26.5	76.5	6.8	18.9	12.2	67.4	37.3	71.7	68.5	34.7

m/e	69	28
%	100	3.9

IR-Spektrum:



2998 (w), 1410 (w), 1392 (w), 1332 (sh), 1321 (w),
1289 (m), 1195 (vs), 1173 (vs), 1145 (vs), 1106 (vs),
1050 (m), 1038 (s), 846 (w), 790 (w), 758 (m), 710 (s),
630 (m), 482 (w), 468 (w), 419 (w) cm^{-1} .

α -Phenyl α -2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrolyl-1-quecksilber-essigsäureäthylester

Smp.: 114°C

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{F}_{12}\text{HgNO}_2\text{S}_4$ (830.28 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	26.0	1.5	1.7	15.4
Gef.	26.1	1.5	1.9	15.3

^{19}F -NMR:

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.4 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.6 \text{ ppm (m)}$$

^1H -NMR:

$$\delta(\text{CH}_3) = 1.33 \text{ ppm (t)}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 4.16 \text{ ppm (q)}$$

$$\delta(\text{CH}) = 4.53 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.20 \text{ ppm (m)}$$

$$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} : 7.3 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	830	811	780	761	742	692	666	628	466	447
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	32.7	2.6	17.4	12.0	16.3	10.5	2.4	17.8	37.9	25.6
---	------	-----	------	------	------	------	-----	------	------	------

m/e	417	397	378	371	363	336	328	304	296	260
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	6.8	33.3	21.7	13.2	7.5	12.9	72.7	41.4	32.2	83.5
---	-----	------	------	------	-----	------	------	------	------	------

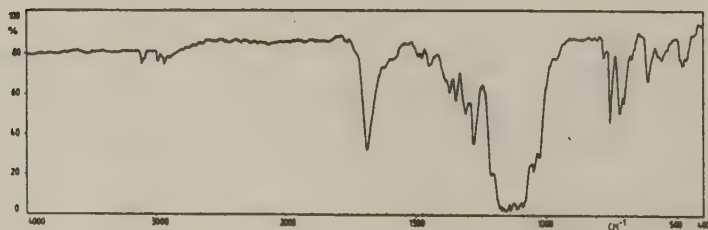
m/e	240	235	227	202	201	183	171	163	162	161
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	36.5	40.0	8.2	29.3	88.4	35.2	73.7	100	7.9	6.6
---	------	------	-----	------	------	------	------	-----	-----	-----

m/e	136	118	104	101	100	97	88	77	69	28
-----	-----	-----	-----	-----	-----	----	----	----	----	----

%	27.5	18.1	53.1	37.1	96.4	17.3	27.9	12.4	98.3	7.6
---	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

IR-Spektrum:



3090 (w), 2995 (w), 2970 (w), 1690 (br), 1490 (w),
1478 (w), 1450 (br), 1372 (m), 1348 (m), 1309 (m),
1280 (s), 1210 (sh), 1178 (vs), 1169 (vs), 1137 (vs),
1109 (vs), 1098 (vs), 1050 (s), 1028 (s), 960 (sh),
780 (w), 755 (s), 720 (br), 701 (s), 672 (w), 612 (m),
510 (br), 480 (br), 460 (br) cm^{-1} .

Darstellung des Triphenylphosphin-2,3,4,5-Tetrakis-
(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-gold (I)

1g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrolyl-1-silber (1.8 mmol) wird mit getrocknetem Diäthyläther versetzt; es wird eine stöchiometrische Menge an Triphenylphosphin-gold(I)-chlorid hinzugegeben, worauf sich Silberchlorid ausscheidet. Man rührt diese Mischung noch 1 Stunde bei Raumtemperatur. Danach wird abfiltriert und das Reaktionsprodukt ohne Wärmezufuhr im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Es bleibt eine zähe, farblose Masse zurück, die durch Anreiben mit absolutem Alkohol auskristallisiert werden kann. Es entsteht ein feinkristallines Produkt, das aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 78% d. Th.

Smp.:	129°C	$\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{AuF}_{12}\text{NPS}_4$ (925.62 g/mol)			
		C	H	N	S
Ber.		33.7	1.6	1.5	13.8
Gef.		33.9	1.8	1.7	13.7

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.6 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.0 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.18 \text{ ppm (m)}$

^{31}P -NMR: $\delta(\text{PPh}_3) = 30.9 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	926	907	857	838	788	719	592	557	521	493
%	54.4	4.2	13.6	2.4	2.8	2.3	4.1	11.9	3.1	5.5

m/e	466	459	447	397	382	378	370	337	328	310
%	57.6	97.5	5.9	55.7	12.3	14.1	6.6	8.2	15.3	9.6

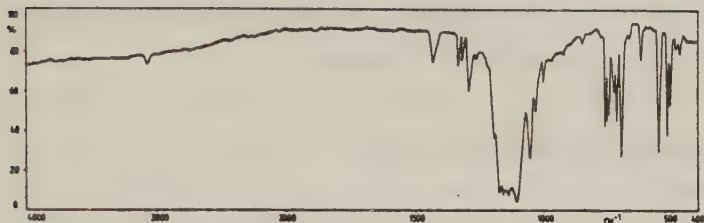
m/e	305	296	276	262	260	259	238	228	217	214
%	18.7	16.4	5.8	21.0	7.0	83.1	10.7	11.2	6.3	3.9

m/e	205	204	201	185	183	182	170	169	156	147
%	11.4	8.6	30.5	14.4	37.3	100	9.2	17.3	10.4	22.0

m/e	145	132	128	101	100	99	88	77	69	51
%	16.9	8.6	19.1	18.7	32.6	6.4	12.1	17.3	40.7	10.5

m/e	50	44	28
%	15.7	6.6	88.6

IR-Spektrum:



3070 (w), 1411 (w), 1381 (s), 1290 (m), 1192 (vs),
1170 (vs), 1160 (vs), 1148 (vs), 1109 (vs), 1068 (sh),
1052 (s), 1035 (m), 1004 (m), 850 (w), 762 (s), 751 (s),
748 (s), 727 (m), 718 (s), 698 (s), 672 (w), 620 (m),
551 (s), 519 (s), 508 (m), 498 (w), 470 (w) cm^{-1} .

Modellversuche zu den TTP-Hg-R-Salzen

Acidität: Umsetzung von TTP-Hg- CF_3 (TTP-Hg-Ph) mit
 $\text{HN}(\text{SCF}_3)_2$ bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$

1g TTP-Hg- CF_3 (TTP-Hg-Ph) wird mit der 3-fachen molaren Menge an $\text{HN}(\text{SCF}_3)_2$ bei 80°C ohne Lösungsmittel 48 Stunden lang in einem Bombenrohr erhitzt, wobei TTP und $\text{CF}_3\text{HgN}(\text{SCF}_3)_2$ ($\text{PhHgN}(\text{SCF}_3)_2$) entstehen. Die Charakterisierung von den beiden entstandenen Produkten stimmte mit der Literatur⁶⁰⁾ überein.

1g TTP-Hg- CF_3 wird mit einer ätherischen Lösung einer äquimolaren Menge an $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ versetzt und 2 Tage lang

bei 90°C in einem Bombenrohr erhitzt, wobei TTP und $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ entstehen. Die Charakterisierung von $(\text{CF}_3\text{Hg})_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ stimmte mit der Literatur ⁶¹⁾ überein.

Umsetzung von TTP-Hg-Ph mit CH_3I

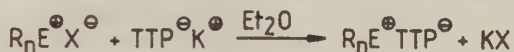
1g TTP-Hg-Ph wird mit einem Überschuß an CH_3I bei 90°C einen Tag lang in einem Bombenrohr erhitzt. Dabei fällt weißes Phenylquecksilberjodid aus, welches abfiltriert werden kann. Nach Entfernen des überschüssigen Methyljodids fällt TTP- CH_3 aus, das mit Literaturdaten ⁷⁾ übereinstimmt.

TTP-Hg- CF_3 als Difluorcarben-Generator

2g TTP-Hg- CF_3 wird zusammen mit einem Magnetrührstab in eine Teflonbombe eingebracht. Es wird ein 10 - 20 facher molarer Überschuß an Olefin (Cyclohexen, Hepten-(1)) bzw. $\text{S}=\text{C}(\text{SCF}_3)_2$ und gut getrocknetes Natriumjodid (Überschuß) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung läßt man bei einer Temperatur von 70°-100°C unter Lichtausschluß 18-24 Stunden rühren. Anschließend wird filtriert und destillativ aufgearbeitet. Die in diesen Modellversuchen erhaltenen Produkte (7.7 Difluor-bicyclo[4.1.0.]heptan ⁶⁶⁾, 2.2 Difluor-1-pentyl-cyclopropan ⁶⁶⁾ und 1.1-Difluor-2.2-Bis(trifluormethylthio)äthylen ⁶⁷⁾) stimmten mit Literaturdaten überein.

Darstellung der Organo-Oniumsalze des TTP vom Typ $R_4E^+TTP^-$
($E = N, P, As, Sb$), $R_3E^+TTP^-$ ($E = Se, S$) und $R_2E^+TTP^-$ ($E = J$)

Die Organo-Oniumsalze des TTP lassen sich, ähnlich der un-symmetrischen Quecksilber-Organo-Salze, durch ein Reaktions-schema charakterisieren. Im folgenden wird eine allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung dieser Salze für die nach-stehende Reaktion angeben:



2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol-1-1-kalium und das zu substituierende Oniumsalz (Molverhältnis 1 : 1) werden in eine U-Rohr-Druckfalle, versehen mit Magnetrührstab, ein-gebracht und trockener Diäthyläther hinzukondensiert. Nach beendeter Reaktion wird abfiltriert, der Äther im Vakuum entfernt und das Produkt aufgearbeitet. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.

Tabelle zur Darstellung der Organo-Oniumsalze des TTP

Edukt	Produkt	Reakt.-Zeit, -Temp.	Aufarbeitung	Ausbeute
$\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{C}_2\text{H}_5)\text{TTP}^-$	10 h , 50°C	Reaktionsmischung mit H_2O versetzen, org. Phase mit Na_2SO_4 trocknen, Lösungsmittel entfernen, 14 Tage bei 10^{-3} torr im Vakuum belassen, Kristallisation beginnt nach 10 Tagen	83%
$\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Br}^-$	$\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2\text{Ph})\text{TTP}^-$	10 h , 60°C	aus H_2O auskristallisieren (durch Anreiben mit Glasstab), abfiltrieren, bei 10^{-3} torr (über Nacht, 80°C) im Vakuum trocknen	71%
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^+\text{Br}^-$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}^+\text{TTP}^-$	6 h , 40°C	mit n-Pentan/Aktivkohle leicht unter Rückfluß erwärmen, abfiltrieren, ölige Produkt bleibt zurück	66%
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{TTP}^-$	8 h , 60°C	siehe $\text{Ph}_3\text{P}^+(\text{CH}_2\text{Ph})\text{TTP}^-$, jedoch über Nacht bei 100°C trocknen	87%
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{PhN}^+\text{Br}^-$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_2\text{PhN}^+\text{TTP}^-$	6 h , 60°C	mit H_2O versetzen, Ether dazugeben, org. Phase abtrennen, mit Na_2SO_4 trocknen, Lösungsmittel entfernen, nach ca. 14 Tagen kristallisiert Produkt aus	84%
$\text{Ph}_4\text{As}^+\text{Cl}^-$	$\text{Ph}_4\text{As}^+\text{TTP}^-$	7 h , 70°C	Reaktionsgemisch mit H_2O auskristallisieren, abfiltrieren, bei 70°C (10^{-3} torr) 2 Tage trocknen	78%
$\text{Ph}_4\text{Sb}^+\text{Br}^-$	$\text{Ph}_4\text{Sb}^+\text{TTP}^-$	6 h , 70°C	siehe $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{TTP}^-$	75%
$(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{Br}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{S}^+\text{TTP}^-$	1 h , 25°C	Produkt bei 50°C (10^{-3} torr) 3 Tage trocknen, Kristallisation beginnt nach 8 Tagen	83%
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Se}^+\text{J}^-$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Se}^+\text{TTP}^-$	3 h , 25°C	Produkt bei Raumtemperatur (10^{-3} torr) 1 Tag trocknen	90%
$\text{Ph}_2\text{J}^+\text{Cl}^-$	$\text{Ph}_2\text{J}^+\text{TTP}^-$	4 h , 40°C	mit H_2O zur Kristallisation bringen, abfiltrieren, bei Raumtemperatur (10^{-3} torr) 1 Tag trocknen	67%

Charakterisierung der Organo-Oniumsalze des TTP

1-Äthyl-Triphenyl-phosphonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluor-methylthio)-pyrrol

Smp.: 84°-86°C

$C_{28}H_{20}P_{12}NPS_4$ (757.76 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	44.4	2.6	1.9	16.9
Gef.	44.2	2.8	2.1	17.0

^{19}F -NMR:

$\delta(CF_3S) = 43.4$ ppm (m)

$\delta(CF_3S) = 44.9$ ppm (m)

1H -NMR:

$\delta(CH_3) = 1.34$ ppm (d von t)

$\delta(CH_2) = 2.19$ ppm (d von o)

$\delta(C_6H_5) = 7.76$ ppm (m)

$J_{CH_3-CH_2}: 6.9$ Hz

$J_{^{31}P-CH_3}: 19.7$ Hz

$J_{^{31}P-CH_2}: 13.0$ Hz

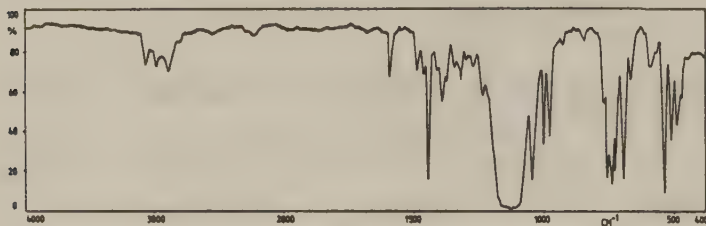
Massenspektrum:

m/e	495	466	447	421	398	397	376	375	371	365	345
%	3.4	50.1	5.9	2.5	10.2	54.2	6.0	1.7	4.2	27.1	5.0

m/e	337	330	328	327	310	298	295	276	270	262	260
%	3.2	11.2	13.4	7.3	9.2	31.4	5.6	3.7	7.1	4.2	6.3

m/e	259	238	228	201	196	185	170	169	158	151	146
%	11.9	8.4	12.5	22.9	9.3	7.7	3.2	12.0	10.8	7.6	8.4
m/e	144	103	101	100	94	88	77	74	69	50	44
%	11.2	11.3	21.4	22.5	13.7	21.8	17.4	71.2	50.4	83.1	78.4
m/e	29	28									
%	37.0	100									

IR-Spektrum:



3060 (w), 2994 (w), 2820 (w), 1590 (m), 1488 (m), 1460 (m),
 1441 (vs), 1410 (sh), 1390 (m), 1340 (w), 1320 (m),
 1270 (br), 1232 (m), 1192 (vs), 1168 (vs), 1152 (vs),
 1140 (vs), 1128 (vs), 1045 (vs), 1000 (s), 978 (s), 925 (w),
 841 (br), 770 (s), 759 (vs), 748 (vs), 728 (vs), 692 (vs),
 667 (m), 590 (br), 485 (vs), 460 (s), 439 (s) cm^{-1} .

1-Benzyl-Triphenyl-phosphonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)-pyrrol

Smp.: 114°-115°C

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{NPS}_4$ (819.68 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	48.3	2.7	1.7	15.6
Gef.	48.2	2.9	1.8	15.6

^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.2 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.7 \text{ ppm (m)}$

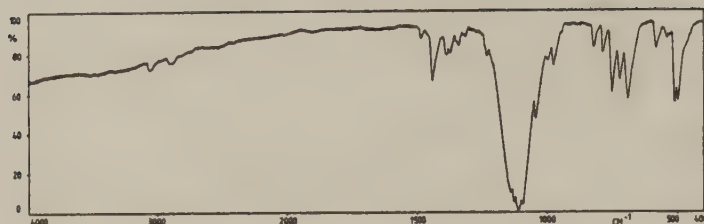
^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_2) = 4.71 \text{ ppm (d von s)}, J_{^{31}\text{P}-\text{CH}_2} :$
 $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 6.8 - 8.0 \text{ ppm (m)}$ $^{31}\text{P}-\text{CH}_2$
14 Hz

^{31}P -NMR: $\delta(\text{PCH}_2\text{Ph}_3) = 23.1 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

m/e	557	466	447	446	423	422	399	398	397	378	377
%	14.7	70.3	16.9	4.4	3.6	2.4	33.1	32.5	46.9	4.9	3.8
m/e	346	337	330	328	309	299	298	284	276	261	260
%	5.4	3.8	5.1	17.8	3.1	19.0	67.9	5.5	4.1	3.6	2.8
m/e	259	228	201	200	194	186	185	170	169	144	102
%	47.1	3.7	53.4	7.6	4.3	3.9	7.4	2.9	33.8	12.5	17.3
m/e	101	100	91	88	77	76	69	51	44	28	
%	53.3	100	89.7	35.6	18.4	17.3	24.5	28.0	37.1	94.6	

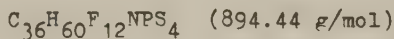
IR-Spektrum:



3050 (w), 2999 (w), 1485 (w), 1440 (m), 1387 (w), 1372 (w),
1335 (w), 1230 (w), 1168 (vs), 1138 (vs), 1110 (vs),
1093 (vs), 1042 (s), 996 (w), 972 (w), 910 (w), 819 (w),
786 (w), 752 (m), 720 (m), 690 (br), 580 (br), 540 (w),
510 (m), 495 (m), 470 (sh) cm^{-1} .

1-Hexadecyl-Tributyl-phosphonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)-pyrrol

Smp.: --, ölige Substanz, deren Siedepunkt wegen thermischer
Zersetzlichkeit nicht ermittelt werden kann



	C	H	N	S
Ber.	48.3	6.7	1.6	14.3
Gef.	48.4	6.7	1.5	14.1

^{19}F -NMR:

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.0 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.6 \text{ ppm (m)}$$

^1H -NMR:

$$1.0 - 2.1 \text{ ppm (m)} \delta(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n)$$

$$3.42 \text{ ppm (d von t)} \delta(\text{CH}_2)$$

$$J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} : 6.5 \text{ Hz}$$

$$J_{^{31}\text{P}-\text{CH}_2} : 13.4 \text{ Hz}$$

^{31}P -NMR:

$$\delta(\text{PC}_{16}\text{H}_{33}(\text{C}_4\text{H}_9)_3) = 34.1 \text{ ppm (s)}$$

Massenspektrum:

m/e	691	466	447	397	396	379	378	370	329	328	326
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	6.3	57.4	8.3	44.4	33.7	6.9	14.1	5.8	11.4	17.5	3.7
---	-----	------	-----	------	------	-----	------	-----	------	------	-----

m/e	309	308	304	295	261	260	259	225	224	223	202
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	6.8	4.1	2.7	3.1	7.4	10.3	15.2	3.1	2.8	2.9	8.6
---	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-----	-----	-----	-----

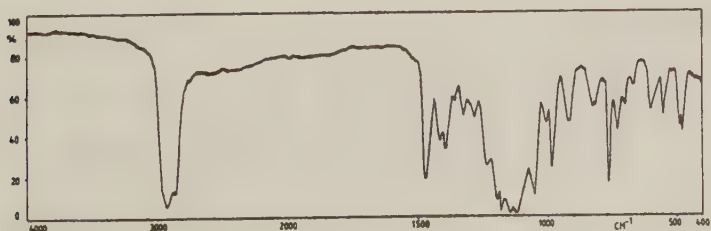
m/e	201	196	195	170	169	151	144	126	105	101	100
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

%	34.2	6.4	5.3	3.9	16.7	6.3	11.8	9.9	17.4	13.9	100
---	------	-----	-----	-----	------	-----	------	-----	------	------	-----

m/e	93	88	69	57	56	55	45	44	28
-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

%	11.9	24.8	77.3	15.6	14.7	11.0	8.3	6.2	50.3
---	------	------	------	------	------	------	-----	-----	------

IR-Spektrum:



2935 (br), 1470 (s), 1425 (s), 1395 (s), 1360 (w),
 1324 (m), 1282 (m), 1230 (sh), 1185 (vs), 1170 (vs),
 1150 (vs), 1124 (vs), 1089 (vs), 1052 (vs), 1004 (s),
 983 (s), 920 (br), 820 (br), 761 (vs), 730 (s), 700 (m),
 668 (w), 600 (br), 553 (m), 490 (m), 478 (m) cm^{-1} .

1-Tetraäthyl-ammonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethyl-
 thio)-pyrrol

Sm.: $78^{\circ}\text{--}81^{\circ}\text{C}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (596.59 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	32.2	3.4	4.7	21.5
Gef.	32.0	3.2	4.9	21.4

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.4 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.8 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR:

$\delta(\text{CH}_3) = 1.25 \text{ (t von t)}$

$\delta(\text{CH}_2) = 3.21 \text{ (o)}$

$J_{\text{CH}_3\text{--CH}_2} : 8.0 \text{ Hz}$

$J_{^{14}\text{N--CH}_3} : 2.3 \text{ Hz}$

Massenspektrum:

m/e	495	466	447	422	398	397	378	377	369	365	329
%	4.6	53.6	17.3	4.2	28.6	30.1	12.4	11.7	10.3	6.4	13.7

m/e	328	319	318	296	295	259	258	240	238	227	201
%	34.2	14.6	6.9	6.3	4.0	37.0	11.0	8.9	8.5	12.4	46.5

m/e	196	190	182	169	144	126	101	100	94	93	88
%	7.6	3.2	5.7	13.7	22.3	9.3	13.6	37.4	16.2	7.4	16.5

m/e	69	50	44	29	28
%	37.6	27.4	60.3	17.4	100

IR-Spektrum:



2980 (w), 1480 (w), 1460 (w), 1390 (br), 1368 (w), 1350 (w), 1300 (br), 1220 (sh), 1181 (vs), 1162 (vs), 1140 (vs), 1129 (vs), 1100 (vs), 1040 (s), 1000 (m), 973 (m), 780 (m), 752 (m), 690 (w), 650 (br), 564 (w), 540 (br), 465 (br) cm^{-1} .

1-Benzyl-Tributyl-ammonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluoromethylthio)-pyrrol

Smp.: 40°-43°C

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (743.07 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	43.6	4.6	1.9	17.2
Gef.	43.8	4.8	2.0	17.3

^{19}F -NMR:

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.2 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.8 \text{ ppm (m)}$$

^1H -NMR:

$$\delta(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n) = 1.1 - 2.0 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 3.32 \text{ ppm (t)}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 4.51 \text{ ppm (s)}$$

$$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.30 \text{ ppm (m)}$$

$$J_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} : 7.3 \text{ Hz}$$

Massenspektrum:

m/e	557	466	447	422	397	396	377	337	336	328	327
%	3.7	47.2	13.4	7.3	34.7	13.2	6.3	2.9	4.1	27.6	13.4

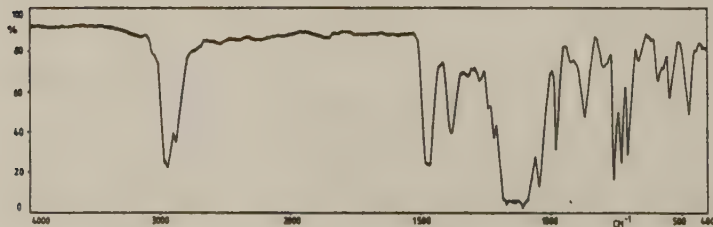
m/e	310	309	298	281	280	275	259	240	229	228	201
%	5.3	8.9	3.1	4.4	2.6	7.3	42.3	7.5	3.7	10.0	31.7

m/e	200	194	193	170	169	151	126	101	100	91	88
%	3.6	2.8	4.7	6.9	18.4	7.2	9.3	14.6	43.2	67.4	25.1

m/e	77	69	57	45	44	28
-----	----	----	----	----	----	----

%	14.8	88.4	37.4	6.9	17.3	100
---	------	------	------	-----	------	-----

IR-Spektrum:



2960 (br), 2880 (s), 1465 (br), 1385 (br), 1321 (w),
1270 (w), 1235 (sh), 1215 (s), 1175 (vs), 1153 (vs),
1121 (vs), 1094 (vs), 1042 (vs), 978 (s), 920 (sh),
865 (br), 800 (br), 759 (s), 730 (s), 705 (s), 660 (br),
585 (br), 545 (m), 540 (br), 480 (sh), 470 (m) cm^{-1} .

1-Tetraphenyl-arsonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethyl-
thio)-pyrrol

Smp.: 128°-131°C

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{AsF}_{12}\text{NS}_4$ (850.03 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	45.3	2.4	1.7	15.1
Gef.	45.1	2.3	1.9	15.0

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.7 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.3 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR:

$\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.31 \text{ ppm (m)}$

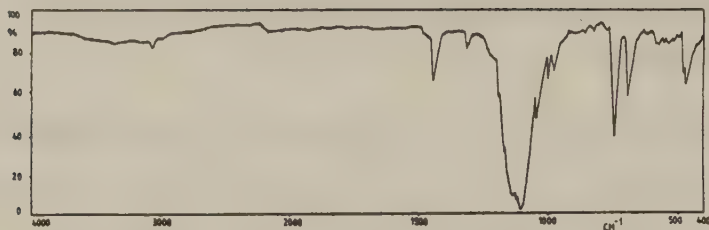
Massenspektrum:

m/e	466	448	447	422	398	397	380	379	378	352	351
%	89.4	23.7	73.2	6.4	10.6	100	17.4	57.6	6.8	3.2	4.3
m/e	350	335	330	329	328	310	309	297	283	281	260
%	6.6	2.7	4.5	6.4	23.5	4.2	7.1	5.6	3.4	6.3	17.4
m/e	259	240	215	201	200	196	195	185	169	168	144
%	53.6	3.9	6.8	29.9	4.5	2.9	3.8	8.3	44.7	7.5	8.9

m/e	143	130	102	101	100	88	77	76	69	45	44
%	5.7	6.4	3.0	13.1	17.8	13.9	7.6	18.5	33.4	6.4	10.8

m/e	28
%	86.9

IR-Spektrum:



3055 (w), 1438 (m), 1310 (w), 1189 (s), 1162 (vs), 1132 (vs),
1120 (vs), 1107 (vs), 1042 (s), 998 (m), 772 (m), 745 (s),
690 (br), 479 (m), 468 (m) cm^{-1} .

1-Tetraphenyl-stibonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethyl-
thio)-pyrrol

Smp.: 95°-101°C

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{NS}_4\text{Sb}$ (896.86 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	42.8	2.2	1.6	14.3
Gef.	42.7	2.3	1.7	14.3

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 42.5 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.1 \text{ ppm (m)}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.24 \text{ ppm (m)}$

Massenspektrum:

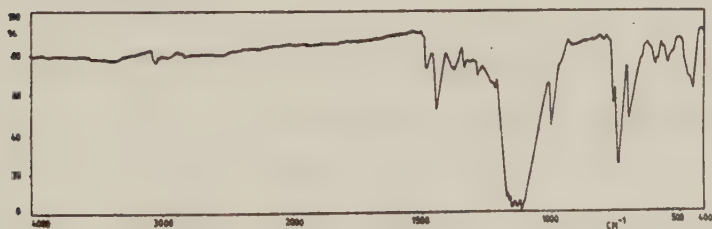
m/e	466	448	447	423	422	398	397	380	379	350	334
%	73.4	25.6	67.2	3.0	4.1	9.2	100	13.6	63.4	7.2	3.7

m/e	329	328	311	309	298	297	281	260	259	241	240
%	10.4	27.6	2.8	7.6	3.0	2.9	4.5	18.3	57.0	4.0	3.5

m/e	214	201	200	195	185	169	168	144	142	141	102
%	3.1	19.8	10.4	4.5	7.2	43.0	17.4	7.6	3.4	3.0	7.1

m/e	101	100	88	77	76	69	45	44	28
%	8.9	26.7	14.5	6.3	10.6	30.5	7.0	11.2	74.4

IR-Spektrum:



3042 (w), 1478 (w), 1439 (m), 1375 (br), 1330 (w),
 1270 (br), 1220 (sh), 1170 (vs), 1159 (vs), 1150 (vs),
 1141 (vs), 1099 (vs), 992 (s), 746 (s), 735 (vs), 690 (s),
 670 (sh), 590 (br), 540 (br), 445 (br) cm^{-1} .

1-Trimethyl-sulfonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethyl-thio)-pyrrol

Smp.: 56°-58°C

$C_{11}H_9F_{12}NS_5$ (543.74 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	24.3	1.7	2.6	29.4
Gef.	24.2	1.8	2.7	29.4

^{19}F -NMR:

$$\delta(CF_3S) = 43.4 \text{ ppm (m)}$$

$$\delta(CF_3S) = 44.9 \text{ ppm (m)}$$

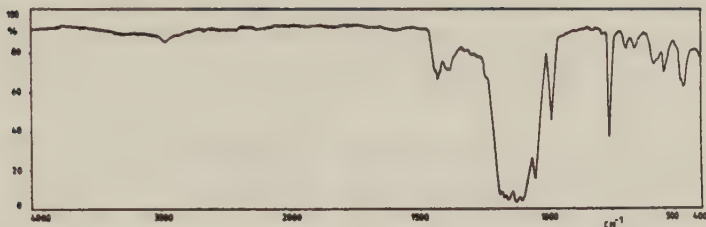
1H -NMR:

$$\delta(CH_3) = 2.90 \text{ ppm (s)}$$

Massenspektrum:

m/e	481	466	447	422	397	396	378	370	369	365	329
%	7.8	42.5	10.1	3.9	32.4	16.3	9.9	4.3	11.7	6.2	17.4
m/e	328	320	319	295	260	259	258	241	238	227	201
%	29.1	7.3	8.8	3.8	12.7	33.4	8.3	7.9	3.6	7.7	28.9
m/e	200	195	194	182	169	126	101	100	88	69	62
%	2.7	7.3	5.5	3.8	15.1	7.5	12.2	35.1	17.2	100	8.9
m/e	47	45	44	28							
%	10.4	7.3	50.4	91.4							

IR-Spektrum:



3000 (w), 1430 (br), 1380 (br), 1182 (vs), 1170 (vs),
1156 (vs), 1118 (vs), 1100 (vs), 1048 (vs), 985 (s),
760 (s), 694 (w), 660 (br), 585 (br), 550 (br), 480 (m),
470 (m) cm^{-1} .

1-Triäthyl-selenonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethyl-
thio)-pyrrol

Smp.: 57°-58°C

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{F}_{12}\text{NS}_4\text{Se}$ (632.71 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	26.6	2.4	2.2	20.2
Gef.	26.4	2.6	2.3	20.0

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.4$ ppm (m)

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.9$ ppm (m)

^1H -NMR:

$(\text{CH}_3) = 1.47$ ppm (t)

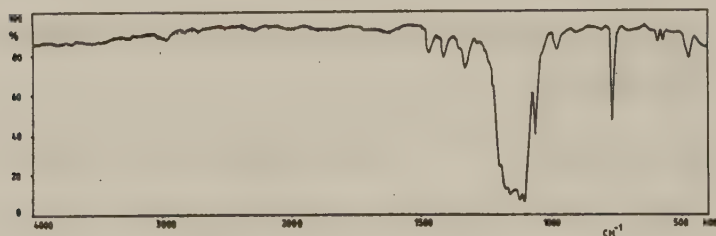
$(\text{CH}_2) = 3.48$ ppm (a)

$J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} : 7.0$ Hz

Massenspektrum:

m/e	495	466	447	423	422	398	397	378	376	368	329
%	8.7	38.9	6.3	2.8	3.4	30.2	44.5	11.8	7.9	8.1	7.2
m/e	328	318	297	296	295	259	240	227	201	200	182
%	27.5	4.5	2.9	7.1	3.0	27.4	3.2	8.8	30.5	4.1	7.3
m/e	169	139	137	128	108	101	100	88	69	45	44
%	17.3	7.5	30.2	7.4	27.5	11.0	42.6	17.3	87.5	6.8	56.2
m/e	29	28									
%	20.4	100									

IR-Spektrum:



2998 (w), 2983 (w), 1496 (m), 1438 (m), 1395 (sh),
 1381 (m), 1190 (vs), 1183 (vs), 1161 (vs), 1118 (vs),
 1100 (s), 1004 (m), 759 (s), 597 (w), 584 (w), 498 (br) cm^{-1} .

1-Diphenyl-jodonium-2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrol

Smp.: 127°-129°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_4$ (747.58 g/mol)

	C	H	N	S
Ber.	32.2	1.3	1.9	17.2
Gef.	32.2	1.3	2.0	17.1

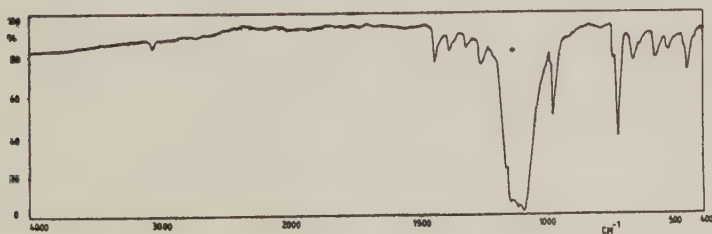
^{19}F -NMR: $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 43.3 \text{ ppm (m)}$
 $\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 44.6 \text{ ppm (m)}$

^1H -NMR: $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.40 \text{ ppm (m)}$

Massenspektrum:

m/e	675	542	466	447	422	397	396	377	370	369	330
%	5.2	10.3	63.7	7.8	2.8	43.5	19.7	8.4	3.1	8.3	4.2
m/e	329	328	319	298	295	260	259	242	241	207	204
%	18.6	16.3	4.1	7.4	3.6	8.9	17.1	3.9	6.4	3.5	75.6
m/e	203	201	200	195	194	169	127	101	100	88	77
%	9.2	32.7	7.1	7.3	3.2	22.5	8.7	2.8	8.9	17.4	100
m/e	76	75	69	45	44	28					
%	12.4	3.9	31.5	2.8	6.4	12.7					

IR-Spektrum:



3045 (w), 1442 (m), 1390 (w), 1320 (br), 1270 (br),
1170 vs), 1151 (vs), 1119 (vs), 1099 (vs), 985 (s),
760 (sh), 756 (s), 675 (br), 590 (br), 540 (br),
465 (br) cm^{-1} .

Darstellung des 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-
pyrrol-1-carbonyl-fluorid

2g 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)-pyrrol-1-kalium
werden in einer U-Rohr-Druckfalle mit gut getrocknetem Di-
äthyläther versetzt; dazu wird eine stöchiometrische Menge
an Carbonylchloridfluorid hinzukondensiert, wobei sich all-
mählich Kaliumchlorid aus der Lösung ausscheidet. Es wird
unter Argonatmosphäre abfiltriert und das Lösungsmittel im
Hochvakuum (10^{-3} torr) entfernt. Eine farblose, äußerst hy-
drolyseempfindliche Substanz (Flüssigkeit) bleibt zurück.

$\text{C}_9\text{F}_{13}\text{NOS}_4$ (513.69 g/mol)

Ausbeute: 63% d.Th.

	C	H	N	S
Ber.	21.0	-	2.7	24.9
Gef.	21.0	0.2	2.8	24.7

^{19}F -NMR:

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 40.8 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{CF}_3\text{S}) = 41.2 \text{ ppm (m)}$

$\delta(\text{C(O)F}) = -43.4 \text{ ppm (s)}$

Massenspektrum:

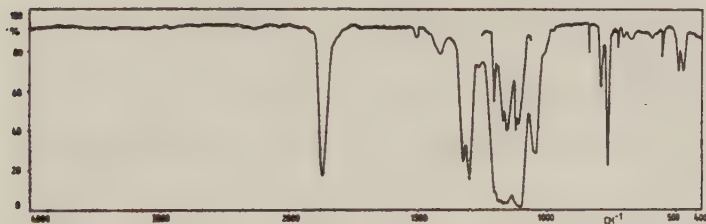
m/e	514	495	466	447	400	397	396	335	329	328	327
%	4.5	6.3	17.4	3.1	3.5	14.5	6.7	4.8	22.7	32.6	6.4

m/e	314	311	310	309	300	290	288	287	262	259	214
%	8.1	5.9	3.7	10.4	4.4	2.6	3.5	4.4	11.8	17.9	11.3

m/e	203	201	178	169	126	100	94	88	69	66	51
%	4.1	18.9	5.1	15.2	10.0	43.8	6.1	13.3	70.4	7.1	8.9

m/e	47	44	28
%	100	11.3	42.8

IR-Spektrum:

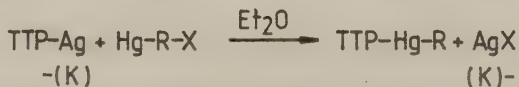


1872 (br), 1510 (w), 1420 (br), 1329 (s), 1302 (s),
 1268 (w), 1191 (vs), 1175 (vs), 1158 (vs), 1120 (vs),
 1101 (vs), 1050 (br), 792 (m), 765 (s), 670 (br),
 595 (br), 552 (w), 490 (m), 470 (m) cm^{-1} .

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das 2,3,4,5-Tetrakis-(trifluormethylthio)-pyrrol ("TTP") bezüglich seiner N-Funktionalisierung untersucht; im speziellen wurden die Schwermetallsalzbildung, die N-Alkylierung (insbesondere die Substitution weiterer Protonen des TTP-CH₃ durch TTP-Reste), die "Salz-Bildner-Chemie" des TTP als Anion in Organo-Onium-Salzen und eine abschließende Diskussion des TTP als Paraelementverbindung abgehandelt. Dabei ist es gelungen, das bis dato recht bescheidene Umfeld der N-Funktionalisierungen des TTP in neue Richtungen zu lenken.

So konnte mit der Realisierung der N-funktionellen, unsymmetrischen Quecksilber-Organos-Salze des TTP ein neuer Substanztyp beschrieben werden, der auch bis dato bei anderen Pyrrolvertretern unbekannt war. Durch Umsetzung von TTP-Ag bzw. TTP-K mit quecksilberorganischen Verbindungen kann dieser neue Typ in guten Ausbeuten erhalten werden:



Es handelt sich dabei um farblose, kristalline Substanzen, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften ohne weiteres zu den kovalenten Verbindungen gerechnet werden können. Modellversuche zu diesem Typ haben gezeigt, daß bei Umsetzungen mit aciden Verbindungen primär die Stickstoff-

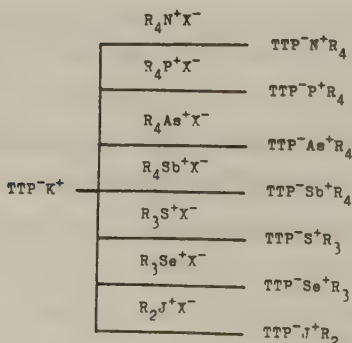
Quecksilber-Bindung gespalten wird, erst danach gelingt die Spaltung der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung. Durch diese Reaktion bedingt, ist die Möglichkeit gegeben, beliebige Quecksilber-Organo-Reste in diverse acide Verbindungen einzuführen, deren Acidität größer ist als die des Phenols. Weitere Versuche zu diesem Komplex erscheinen lohnenswert.

Das TTP-Hg-CF_3 hat sich als ansprechender CF_2 -Carben-Lieferant erwiesen, wobei unter relativ milden Bedingungen das CF_2 -Carben generiert werden kann.

Desweiteren konnten unter den Pyrrolyl-Schwermetallverbindungen ein Kupfer(I)-salz und ein Zink(II)-salz des TTP neu dargestellt werden; beide Salze zeichneten sich durch eine ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit aus, eine Eigenschaft, die bei Kupfer(I)- bzw. Zink(II)-organischen Verbindungen ausnahmslos bekannt ist. Die Pyrrolyse des TTP-Kupfer verläuft interessanterweise zu dem bereits bekannten "Bipyrrolyl" des TTP.

Erstmalig konnte auch eine N-Goldfunktionalisierung des TTP realisiert werden, wobei das resultierende Goldsalz in Form eines Triphenylphosphin-Komplexes stabilisiert wurde. Die Verbindung ist erstaunlich stabil und kann unzersetzt geschmolzen werden. Hier erscheint es sinnvoll, analoge Versuche mit Platin durchzuführen, da Platin-Komplexe bisweilen sehr gute Erfolge als Cancerostatika aufweisen.

Bezüglich der N-Alkylierung ist es gelungen, ein TTP-CH₂-TTP zu synthetisieren, das sich durch eine hohe Stabilität auszeichnete; obwohl die Methylenprotonen in einem ¹H-Kernresonanzbereich absorbieren (6.9 ppm), der ihnen sicherlich einen gewissen aciden Charakter zuspricht, ist es nicht möglich, weitere Reaktionen an der Methylengruppe in die Tat umzusetzen. Sogar mehrstündiges Kochen mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung übersteht das Produkt ohne Veränderung. Ein Grund für dieses stabile Verhalten mag vielleicht die Abschirmung der Methylengruppe als potentiellles Reaktionszentrum durch die sterisch anspruchsvollen TTP-Reste sein. Weiterhin war es möglich, den TTP-Rest quasi als "Anion" zur Stabilisierung der Kationen von Organo-Onium-Salzen zu benutzen; dabei erwies sich der Großteil dieser Salze als hydrolysestabil. Im einzelnen konnten auf diese Weise N-Funktionalisierungen mit Stickstoff-, Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Schwefel-, Selen- und Jod-Kationen erhalten werden:



Der ionogene Charakter dieser Verbindungen spiegelt sich in deren physikalischen Eigenschaften wider; so lassen sie sich in polaren Lösungsmitteln (z.B. Methyl- oder Äthylalkohol) lösen und zeigen eine entsprechende Hochfeldverschiebung in der ^{19}F -Kernresonanz, die für den ionischen Anteil der Stickstoff-Element-Bindung typisch ist. Außerdem konnte massenspektroskopisch die folgende Fragmentierung nachgewiesen werden:



Ein Zerfall, der für Organo-Onium-Salze durchaus charakteristisch ist und somit ebenfalls die Verwandtschaft der TTP-Salze zu den ersteren dokumentiert.

Durch entsprechende Pyrolysereaktionen dieser Salze sollte es im Bereich des Möglichen liegen, eine Handhabung zur Darstellung von N-alkylierten TTP-Derivaten zu bekommen.

Schließlich wurde das TTP als Paraelementverbindung im Rahmen des neuen Ordnungsprinzips der funktionellen Gruppen anhand seiner diversen Derivate diskutiert. Aus der $\nu_{\text{C=O}}$ -Schwingung im IR-Spektrum des neu dargestellten TTP-C(O)F ergibt sich bei Korrelation mit der Elektronegativitätsskala ein numerischer Wert von 2.94 (Mittelwert); dieser Wert deutet auf die Halogengruppe (insbesondere Chlor) als Bezugselemente hin. Etliche Aspekte, wie Schwermetallsalzbildung, Radikaldissoziation, Anionenbildungstendenz und induktiver Elektronen zug auf N-substituierte Alkylgruppen

manifestieren den Vergleich zwischen dem einbindigen TTP-Rest und den entsprechenden Halogenen. Somit hat das Konzept der funktionellen Gruppen des Periodensystems bezüglich des Verhaltens des TTP-Restes zu seinem potentiellen Bezugselement erstaunliche Parallelen aufgezeigt. Sämtliche neu dargestellten Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch (IR, ^{19}F -, ^1H -, ^{31}P -NMR, Massenspektrometrie) untersucht worden.

6. Literaturverzeichnis

- 1) U. Niemann, Dissertation Bochum 1974
- 2) C. Hennart, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 4395
- 3) A. R. Kittleson, US. Pat. 2 553 770 (1949/51);
C.A. 45 6791; (1951)
- 4) A. R. Kittleson, Science (Washington) 115, 84 (1952)
- 5) W. A. Sheppard, J. F. Harris, jr., J. Am. Chem. Soc. 82,
5106 (1960)
- 6) M. R. C. Gerstenberger, Dipl.-Arb. Bochum 1976
- 7) M. R. C. Gerstenberger, Dissertation Bochum 1979
- 8) F. Effenberger, G. Ebole, Angew. Chem. 84, 294, 295 (1972)
- 9) C. F. Hobbs, C. K. Mc Millin, E. P. Papadopoulos,
C. A. van der Werf, J. Am. Chem. Soc. 84, (1962), 46
- 10) A. Treibs, A. Dietl, Ann. Chem., 619, (1958) 80
- 11) C. R. Clemo, C. R. Ramage, J. Chem. Soc. (London) 1931, 49
- 12) B. Oddo, Gazz. Chim. Ital. 39 I, 649 (1909)
- 13) B. Oddo, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 1012 (1910)
- 14) H. Fischer, A. Kirstahler, B. v. Zvchliniski, Liebigs
Ann. Chem. 500, 10 (1933)
- 15) A. H. Corwin, W.M. Quattlebaum, jr., J. Am. Chem. Soc. 58,
(1936), 1081
- 16) H. Heaney, S.V. Ley, J. Chem. Soc. Perkin I (1973), 499
- 17) M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, unveröff. Ergebnisse
- 18) B. Wolf, Diplomarbeit 1980
- 19) F. Weiß, Diplomarbeit 1981
- 20) A. Haas, A. Kolasa, unveröff. Ergebnisse

- 21) D. Ceacareanu, A. Haas, unveröff. Ergebnisse
- 22) A. Haas, Chem.-Ztg. 106, 239 (1982)
- 23) Brockhaus, ABC der Chemie, Bd. 2, VEB F. A. Brockhaus
Verlag, Leipzig 1971
- 24) Handbook of Chemistry and Physics, 56th. Ed., 1975-76
- 25) G. Lorenzo, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 235 (1971)
- 26) J. A. Elvige, Chem. Commun. 1965, 160
- 27) D. W. Davies, Chem. Commun. 1965, 258
- 28) G. F. Smith, Adv. Heterocycl. Chem. 2, 287 (1963)
- 29) P. Sykes, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie,
7. Auflage, Verlag Chemie, 1976
- 30) J. P. Dahl, A. E. Hansen, Theor. Chim. Acta 1, 199 (1963)
- 31) R. J. Abraham, E. Bullock, S. S. Mitra, Can. J. Chem.,
37, 1859 (1959)
- 32) C. F. Hobbs, C. K. Mc. Millin, E. P. Papadopoulos, C. A.
van der Werf, J. Am. Chem. Soc. 84, (1962), 43
- 33) A. Treibs, A. Dietl, Ann.Chem., 619, (1958), 82
- 34) G. P. Bean, J. Org. Chem. 32, (1967) 43
- 35) C. E. Griffin, R. Obrycki, J. Org. Chem. 29, (1964) 3090
- 36) A. H. Corwin, W. M. Quattlebaum, jr., J. Am. Chem. Soc.
58, (1936), 1085
- 37) A. H. Corwin, J. S. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 58,
1086, (1936)
- 38) P. S. Skell, G.P. Bean, J. Am. Chem. Soc. 84, 4655, (1962)
- 39) A. J. Castro, J. F. Deck, J. Org. Chem. 30 (1965), 344
- 40) G. Yagil, Tetrahedron 23 (1967), 2855
- 41) W. K. Mc Ewen, J. Am. Chem. Soc. 58, 1124, (1936)

- 42) M. S. Kharash, G. W. Williams, W. Nudenberg, J. Org. Chem. 20, 937 (1957)
- 43) W. Kitching, Organomet. Chem. Rev. 3, 35 (1968)
- 44) P. Pfeiffer, P. Truskier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1125 (1904)
- 45) E. Frankland, J. Chem. Soc., (London), 3, 322 (1851)
- 46) A. N. Nasmeyanov, Dokl. Akad. SSSR, 114, 557 (1957)
C. A. 52, 296 d (1958)
- 47) H. J. Emeleus, J. J. Lagowski, J. Chem. Soc., 1959, 1497
- 48) J. M. Birchall, R. Hazard, R. N. Haszeldine, W. W. Wakalski, J. Chem. Soc. (C), 1967, 47
- 49) S. C. Cohen, M. C. N. Reddy, A. G. Massey, Chem. Commun., 1967, 451
- 50) W. Kitching, E. I. Becker, M. Tsutsui, Organomet. Reactions, Vol. 3, 319, Wiley Interscience, New York 1973
- 51) H. A. Skinner, The Strengths of Metal-to-Carbon Bonds, Adv. Organomet. Chem. 2, 49 (1967)
- 52) D. Grdenic, Quart. Rev. 19, 303 (1965)
- 53) J. C. Mills, H. S. Preston, C. H. L. Kennard, J. Organometal. Chem. 14, 33 (1968)
- 54) L. V. Vilkov, M. G. Anashkin, Z. Strukt. Chim. 9, 429 (1970)
- 55) S. Hilpert, G. Grüttner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 906 (1915)
- 56) R. D. Chambers, D. J. Spring, J. Organometal. Chem. 31, C 13 (1971)
- 57) R. Ciusa, G. Grilla, Gazz. Chim. Ital. 57, 323 (1927)

- 58) Yu. A. Oldekop, N. A. Maier, Z. Obsc. Chim. 30, 303
(1960), engl. 324
- 59) D. Seyfarth, S. P. Hopper, G. J. Murphy, J. Organo-
metal. Chem. 46, 201 (1972)
- 60) K. H. Flegler, A. Haas, Chem.-Ztg., 100 (1976), 339
- 61) K. H. Flegler, Dissertation Bochum 1975
- 62) R. Lorenz, Dissertation Bochum 1972
- 63) M. Calvin, R. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 67, 2003
(1945)
- 64) D. Seyfarth, Accounts Chem. Res. 5, 65 (1972)
- 65) D. Seyfarth, S. P. Hopper, G. J. Murphy, J. Organo-
metal. Chem. 46, 204 (1972)
- 66) D. Seyfarth, S. P. Hopper, K. V. Darragh, J. Am. Chem.
Soc. 91, 6536 (1969)
- 67) G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, Chem. Ber.,
110 (1), 916 - 20 (Ger.) (1977)
- 68) P. Tarrant, C. G. Allison, K. P. Barthold, E. C.
Stump, Fluorine Chem. Rev., 5, 77 (1971)
- 69) G. Costa, J. Organometal. Chem. 5, 568 (1966)
- 70) A. Camus, N. Marsich, J. Organometal. Chem. 14, 441 (1968)
- 71) G. Costa, J. Organometal. Chem. 8, 339 (1967)
- 72) A. Cairncross, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 90,
2186 (1968)
- 73) L. M. Yagupolskii, M. V. Kondratenko, V. P. Sambur,
Synthesis 1975, 721
- 74) D. Cech, R. Wohlfeil, G. Etzold, Nuclear Acids Res.,
1975, 2 (11), 2183
- 75) G. Calvin, G. E. Coates, P. S. Dixon, Chem. & Ind.,
1959, 1628

- 76) A. Mathews, L. L. Watters, Am. Soc. 22, 108 (1900)
- 77) A. Buraway, C. S. Gibson, S. Holt, J. Chem. Soc.,
1935, 1024
- 78) G. E. Coates, C. Parkin, J. Chem. Soc., 1962, 3220
- 79) E. Frankland, J. Liebig's Ann. Chem. 71, 171 (1849)
- 80) E. Frankland, J. Liebig's Ann. Chem. 71, 213 (1849)
- 81) S. Hilpert, G. Grüttner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46,
1679 (1913)
- 82) W. Strohmeier, Chem. Ber. 88, 1218 (1959)
- 83) F. Kusanna, D. Koive, J. Chem. Soc. Jap., 72, 871
(1951)
- 84) M. H. Abraham, J. Chem. Soc. London, 1960, 4130
- 85) G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, J. Liebig's Ann. Chem.
571, 161 (1951)
- 86) A. Marquardt, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 21, 2035 (1888)
- 87) U. S. P. 3087947 (1960), Union Carbide Corp., Erf.:
D. J. Foster, E. Tobler; C. A. 59, 10 119 (1963)
- 88) K. Henold, J. Soulati, J. P. Oliver, J. Am. Chem. Soc.,
91, 3171 (1969)
- 89) K. H. Thiele, P. Zdunneck, J. Organometal. Chem. 4,
10 (1965)
- 90) K. H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler, M. Arnstedt,
J. Organometal. Chem. 9, 385 (1967)
- 91) H. Hock, F. Ernst, Chem. Ber. 92, 2716 (1959)
- 92) Brit. Pat. 836 734 (1957), K. Ziegler; C. A. 55,
3435 (1961)
- 93) H. Borowski, Dissertation Bochum 1980

- 94) J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. 26, (1957) 426
- 95) J. K. Wilmshurst, J. Chem. Phys. 27, (1957) 1129
- 96) J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldensen,
J. Am. Chem. Soc. 76, (1954), 5185
- 97) A. Blaschette, A. Haas, W. Klug, Monatsh. Chem. 101/4,
(1970) 1089
- 98) K. Cibura, Diplomarbeit Bochum 1982
- 99) W. Gombler, Z. Naturforsch. 36b, 535 (1981)
- 100) W. Gombler, persönl. Mitteilung
- 101) R. E. Kagarise, J. Am. Chem. Soc. 77, 1377 (1955)
- 102) W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946)
- 103) H. G. Grimm, Z. Elektrochem. 31, (1925) 474
- 104) P. Goldman, Science 164, (1969) 1123
- 105) G. R. A. Brandt, H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine,
J. Chem. Soc. (London) 1952, 2549
- 106) S. N. Nabi, N. Sheppard, J. Chem. Soc. (London) 1959,
3439
- 107) R. A. Jones, Adv. Heterocycl. Chem. 11, 383 (1970)
- 108) R. A. Jones, Austr. J. Chem. 19, 289 (1965)
- 109) R. A. Jones, Austr. J. Chem. 16, 93 (1963)
- 110) H. Bayreuther, A. Haas, Chem. Ber. 106, 1418 (1973)
- 111) A. Haas, W. Klug, Chem. Ber. 101, 2609 (1968)
- 112) J. F. Harris, jr., J. Org. Chem. 32, 2063 (1967)
- 113) A. J. R. Bourn, D. G. Gillies, E. W. Randall, Proc.
Chem. Soc. 200 (1963)
- 114) C. W. Wilson, III, E. R. Santee, jr., J. Polymer Sci.,
Part C, 6519 (1965)

- 115) E. F. Moonev, Annual Reports on NMR-Spektroskopy, Academic Press, London and New York, 1973
- 116) W. Mc Farlaine, R. F. M. White, J. Chem. Soc. D Chem. Commun., 1969, 744
- 117) H. Elser, H. Dreeskamp, Ber. Bunsenges., 1969, 73, 619
- 118) S. O. Grien, W. Mc Farlaine, E. F. Davidoff, T. J. Marks, J. Phys. Chem. 1966, 70, 581
- 119) M. J. Gallagher, Austr. J. Chem. 1968, 21, 1197
- 120) F. A. Vollenbroeck, J. P. van den Berg, J. W. A. von der Helden, J. J. Bour, Anorg. Chem. 1980, 19 (9), 2685-8 (Eng.)
- 121) A. L. Jennings, J. E. Boggs, J. Org. Chem. 29, 2065 (1964)
- 122) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, A. H. Jackson, G. W. Kenner, D. J. Newman, J. M. Wilson, J. Chem. Soc. (1964), 1949
- 123) A. M. Duffield, R. Beugelmans, H. Budzikiewicz, D. A. Lightner, D. H. Williams, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 87, (1965) 805
- 124) A. H. Jackson, G. W. Kenner, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, J. M. Wilson, Tetrahedron 23, (1967) 603
- 125) W. F. Bryant, T. H. Kinstle, J. Organometal. Chem. 24, 573 (1970)
- 126) C. W. Tullock, D. D. Coffman, J. Org. Chem. 25, (1960) 2016
- 127) D. Paskovich, P. Gaspar, G. S. Hammond, J. Org. Chem. 32, 833 (1967)

- 128) H. J. Emeleus, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1949,
2948
- 129) K. H. Flegler, Dissertation Bochum 1975
- 130) S. Umezawa, Bull. Chem. Soc. (Japan), 14, 155(1939);
Chem. Zentralblatt 1939 II, 3821
- 131) O. A. Reutov, I. P. Beletskaya, G. A. Artamkina,
Z. Obsc. Chim. 30, 3220 (1960); engl.: 30, 3190 (1960)
- 132) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1972, 11. Auflage
- 133) J. Chatt, F. G. Mann, J. Chem. Soc. (London), 1940,
1192
- 134) A. Scott, Proc. Chem. Soc. 20, 156 (1904)
- 135) F. G. Mann, A. F. Wells, D. Purdie, J. Chem. Soc.
1937 (2), 1828
- 136) G. Siegmund, Angew. Chem. 85, (1973) 982
- 137) D. C. Remy, K. E. Rittle, C. A. Hunt, M. B. Freedman,
J. Org. Chem. 41, 1644 (1976)

L e b e n s l a u f

Vor- und Zuname:	Thomas Maciej
wohnhaft:	4630 Bochum 1, Unterm Schrick 27 c
geboren am:	28. September 1955
geboren in:	Helbra / Krs. Eisleben
Familienstand:	ledig
Konfession:	römisch-katholisch
Schulen:	1962 - 1966 Volksschule in Bochum-Gerthe 1966 - 1974 Math.-naturw. Gymnasium in Bochum-Gerthe Juni 1974 Abitur am o.g. Gymnasium
Berufsweg:	WS 1975 - WS 1980 Chemiestudium an der Ruhr-Universität Bochum Oktober 1977 Diplom-Chemiker Vorprüfung Oktober 1979 Diplom-Chemiker Hauptprüfung November 1979 - September 1980 Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas November 1980 Beginn der Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. A. Haas Januar 1980 - Dezember 1980 stud. Hilfskraft seit Januar 1981 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Wehrdienst:	10-jährige Tätigkeit im Katastrophenschutz (1973 - 1983)
Führerschein:	Klasse III

